Postverlagsort Leipzig

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

UNTER MITWIRKUNG VON

A. BUTENANDT BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE BERLIN-DAHLEM · F. K. DRESCHER-KADEN GÖTTINGEN · H. v. FICKER WIEN · R. GRAMMEL STUTTGART

O. HAHN BERLIN-DAHLEM · M. HARTMANN BERLIN-DAHLEM · F. KÖGL UTRECHT · M. v. LAUE BERLIN · E. v. d. PAHLEN POTSDAM

F. SAUERBRUCH BERLIN · H. SPEMANN FREIBURG I. BR. · H. STILLE BERLIN · F. v. WETTSTEIN BERLIN-DAHLEM

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

UND

ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 21 (SEITE 305—320) · 23. MAI 1941 · 29. JAHRGANG

INHALT:

Ergebnisse und Probleme aus der Chemie, physikalischen Chemie und Physik der makromolekularen Stoffe. Von E. HUSEMANN, E. PLÖTZE und G. V. SCHULZ. (Fortsetzung). (Mit 4 Figuren) 305

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Kernzertrümmerungen und schwere Teilchen in der kosmischen Strahlung. Von ERICH BAGGE. (Mit 1 Figur) 318

Quantitative Bestimmungen der Permeabilität der Hefezellen für Phosphat. Von M. MALM 318

Nebenniere und alkalische Phosphatase. Von WALDEMAR KUTSCHER und HELMUT WÜST 319

Über orientierte Aufwachsungen von Phenolen auf verschiedenen Mineralarten. Von J. WILLEMS 319

Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff der Formel Ga_2H_6 und sein Tetramethylderivat. Von E. WIBERG und TH. JOHANNSEN . . . 320

BESPRECHUNG:

SCHUPPE, HANS, Physik der Leibesübungen. Eine Grundlegung. (Ref.: A. Sommerfeld) 320

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Redigiert in Gemeinschaft mit **F. Hund**

von

Ferdinand Trendelenburg

Zuletzt erschien: **Neunzehnter Band**

Mit 159 Abbildungen. III, 333 Seiten. 1940

RM 28.—; gebunden RM 29.60

Inhaltsverzeichnis:

Interstellare Materie. Von Professor Dr. E. Schoenberg und Dr. H. Lambrecht, Breslau.

Die Erzeugung schneller Ionenstrahlen für Kernreaktionen. Von Dr. W. Gentner, Heidelberg.

Massenspektrographie und ihre Anwendung auf Probleme der Atom- und Kernchemie. Von Professor Dr. J. Mattauch, Berlin-Dahlem.

Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen. Von Dr.-Ing. B. v. Borries und Dr.-Ing. E. Ruska, Berlin-Siemensstadt.

Inhalt der Bände I—XIX. I. Namenverzeichnis. II. Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen wöchentlich und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung oder jede Postanstalt bezogen werden. Preis vierteljährlich RM 9.60. Hierzu treten bei direkter Zustellung unter Kreuzband die Versandspesen bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelpreis dieses Heftes RM 1.— zuzüglich Porto. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Studierende, ferner Ärzte in nicht vollbezahlter Stellung erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Manuskripte, Bücher usw. an
Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 22/24, erbeten.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung (entsprechend § 42 des Verlagsgesetzes) der in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihre Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Anzeigen werden von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe erfragen. Letzter Annahme-Termin: 12 Tage vor Erscheinen der betreffenden Nummer.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 22/24
Fernsprecher: 21 81 11.

Elektrometrische p_H-Messung

mit kleinen Lösungsmengen

Von

Professor Dr. **Franz Fuhrmann**

Vorstand des Institutes für landwirtschaftliche Technologie und Photochemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 60 Abbildungen im Text. VI, 133 Seiten. 1941. RM 8.70

Das Buch bildet einen Leitfaden für die Ausführung von elektrometrischen p_H-Messungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen und führt gleichzeitig in leichtverständlicher Darstellung in die Grundlagen dieser Verfahren ein. Es ist vornehmlich für den Praktiker im biochemischen und medizinisch-chemischen Laboratorium gedacht, dem es gleichzeitig Anregungen für den weiteren Ausbau der Mikro-p_H-Bestimmungsverfahren geben soll.

Inhaltsverzeichnis:

Chemie und Physik der Wasserstoffionen. 1. H-Ionenkonzentration. 2. Regulatoren und Puffergemische. 3. Elektrometrische Titration. 4. Ampholyte. 5. Elektrolytischer Lösungsdruck und osmotischer Druck. 6. Bezugselektroden. 7. Glaselektrode. 8. Metallelektrode. 9. Oxydation und Reduktion. — **Elektrische Maße, Stromquellen, Schaltungen und Meßeinrichtungen.** 1. Elektrische Maßeinheiten. 2. Spannungs- und Stromquellen. 3. Widerstandsschaltung und Spannungsteilung. 4. Elektrische Meßinstrumente im allgemeinen. 5. Elektrostatische Meßinstrumente. 6. Elektrodynamische Meßinstrumente. 7. Röhrenvoltmeter. — **Meßvorbereitungen.** 1. Reagenzien. 2. Herstellung des Normalelementes. 3. Herstellung der Kalomel-Bezugselektrode. 4. Standard-Pufferlösungen. 5. Wandelfähige Meßeinrichtungen. 6. Fixe Potentiometer. — **p_H-Messung in kleinen Flüssigkeitsmengen.** 1. Allgemeine Gesichtspunkte. 2. Mikrowasserstoffelektroden. 3. Mikrochinhydronelektroden. 4. Mikroglaselektroden. 5. Mikrometallelektroden. — **Anhang.** 1. ϑ- bzw. Kf-Werte. 2. Korrektur des H_2-Partiardruckes. 3. Absolute Potentiale der Kalomelelektrode. 4. Korrekturtabelle nach Clark für Luft- und Dampfdruck. 5. Temperaturkoeffizienten. 6. Soll-Potential des Kadmiumelementes. 7. p_H-Wert-Spannung der Antimonelektrode. 8. Höchstkonzentrationen von Elektrodengiften. 9. Standard-Azetat. 10. Veibel-Lösung. 11. Platinierung der Elektroden. — **Schrifttum. — Sachverzeichnis.**

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

29. Jahrgang | 23. Mai 1941 | Heft 21

Ergebnisse und Probleme aus der Chemie, physikalischen Chemie und Physik der makromolekularen Stoffe[1]).

Von E. HUSEMANN, E. PLÖTZE und G. V. SCHULZ, Freiburg i. Br.

[Fortsetzung[2]).]

II. Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe.

1. Vorbemerkung.

Das Ziel der physikalischen Chemie ist die quantitative Erforschung der Gesetzmäßigkeiten, die die Zustände und Umwandlungen der Materie beherrschen, sofern sie von deren stofflicher Zusammensetzung abhängen. Dieses Ziel ist erst dann erreicht, wenn die makroskopischen Vorgänge in übersichtlicher Weise auf solche an den Molekülen bzw. Atomen zurückgeführt sind. Hierbei standen naturgemäß der physikalischen Chemie makromolekularer Stoffe große Schwierigkeiten entgegen, die im niedermolekularen Bereich durch die AVOGADROsche Theorie und die Entwicklung der Chemie bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts grundsätzlich überwunden waren. Es mußte nämlich zuerst Sicherheit über das molekulare Aufbauprinzip der makromolekularen Stoffe erreicht werden. Aus dieser Notwendigkeit ist der außerordentlich große Aufwand zu erklären, der für die Entwicklung der Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung gemacht wurde. Seit etwa der Mitte der zwanziger Jahre ist es gelungen, über das Grundsätzliche des molekularen Aufbaues der hier untersuchten Stoffklasse die nötige Aufklärung zu gewinnen und die entsprechenden experimentellen Methoden zu beherrschen; daher kann man sagen, daß erst seit dieser Zeit die Voraussetzungen dafür gegeben sind, eine physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe aufzubauen.

Die äußeren Eigenschaften makromolekularer Stoffe sind in vieler Hinsicht von denen niedermolekularer Stoffe verschieden. Die Unterschiede sind oft so groß, daß es bereits möglich ist, nach dem bloßen Augenschein zu erkennen, ob ein bestimmter Stoff makromolekular aufgebaut ist. Um nun von der phänomenologischen Beschreibung einer Eigenschaft zu ihrer rationellen Erklärung vorzudringen, ist es notwendig zu untersuchen, inwieweit diese durch den speziellen chemischen Bau eines Stoffes oder durch sein großes Molekulargewicht hervorgerufen wird. Hierfür hat es sich als ein sehr fruchtbares Arbeitsprinzip bewährt, daß man die Eigenschaften bzw. Vorgänge in polymerhomologen Reihen untersucht (STAUDINGER). Variiert man nämlich das Molekulargewicht bei Konstanthaltung des chemischen Baues, so kann der Einfluß dieser beiden Größen getrennt beobachtet werden. Besonders gelingt es dann, die Eigenschaften der makromolekularen Stoffe in quantitativer und theoretisch durchsichtiger Weise aus denen der niedermolekularen (und bisher noch besser untersuchten) Stoffe zu entwickeln.

Untersuchungen an polymerhomologen Reihen können in strenger Weise natürlich nur an den eigentlichen hochpolymeren Verbindungen durchgeführt werden, d. h. solchen, deren Moleküle in der Aneinanderreihung eines und desselben Grundmoleküls bestehen. An den Proteinen, die nicht zu dieser Gruppe gehören, in denen daher neben dem Molekulargewicht immer mehr oder weniger der chemische Bau variiert, sind derartige Untersuchungen nicht durchzuführen, oder jedenfalls nur für solche Eigenschaften, die vom chemischen Bau weitgehend unabhängig sind. Daher zeigt das physikalisch-chemische Verhalten der Proteine auch eine größere und oft verwirrende Mannigfaltigkeit. Die Aufklärung der grundsätzlich wichtigen Gesetzmäßigkeiten an einfachen makromolekularen Stoffen können jedoch auch für die Eiweißstoffe wichtige Hinweise geben.

Nachfolgend werden im Abschnitt 2 zuerst die Phasenübergänge (Verdampfen, Schmelzen, Lösen) behandelt. Sodann (Abschnitt 3) werden die Eigenschaften des gelösten Zustandes besprochen, die man in thermodynamische (osmotische), dynamische (Diffusion, Sedimentation) und mechanische (Viskosität) einteilen kann. Ein wichtiges Gebiet ist die Reaktionskinetik der makromolekularen Verbindungen. Um den Umfang des Artikels zu begrenzen, wird im 4. Abschnitt nur ein kurzer Überblick über die Kinetik der Aufbauvorgänge (Polymerisation, Polykondensation) gegeben. — Die Eigenschaften des festen Zustandes werden im Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften (Teil III) besprochen. Die sehr interessanten und mannigfaltigen Elektrolyteigenschaften makromolekularer Stoffe können hier nicht behandelt werden, weil sonst der Umfang des Artikels zu sehr anwachsen würde.

2. Aggregatzustände und Phasenübergänge.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß mit der Größe der Moleküle die zwischenmolekularen Kräfte (pro Mol gerechnet) anwachsen müssen. Der Unterschied der potentiellen Energie eines Moleküls in zwei verschiedenen Phasen wird also im allgemeinen um so größer sein, je höher das Molekulargewicht ist (BRÖNSTED). Phasenübergänge sind daher bei makromolekularen Stoffen

[1]) Herrn Professor H. STAUDINGER zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

[2]) Vgl. Heft 18, S. 257.

erschwert. Insbesondere sind diese im Dampfzustand, in dem die potentielle Energie der Moleküle gegenüber dem festen oder flüssigen Zustand sehr stark erhöht ist, nicht existenzfähig. Sie befinden sich daher immer in einem der 4 folgenden kondensierten Zustände:

1. fest, kristallisiert; 2. fest, glasartig;
3. flüssig (plastisch); 4. gelöst.

(2. und 3. sind im allgemeinen nicht scharf zu trennen.) Auch bei Übergängen zwischen den vier kondensierten Zuständen ist ein starker Einfluß des Molekulargewichtes zu erwarten, besonders beim Übergang von den drei ersterwähnten in den gelösten Zustand.

a) Verdampfen und Schmelzen. Aus dem Anwachsen der zwischenmolekularen Kräfte mit dem Molekulargewicht ergibt sich die schon aus der niedermolekularen Chemie bekannte Erscheinung, daß der Siedepunkt und (mit mehr Ausnahmen) auch der Schmelzpunkt eines Stoffes in der Regel um so höher liegt, je größer sein Molekulargewicht ist. Besonders deutlich müssen derartige

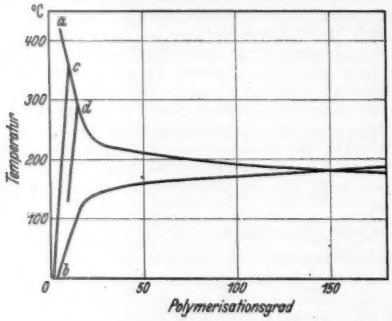


Fig. 4. Kurven der Zersetzungstemperatur (*a*), der Schmelzpunkte (*b*), der Siedepunkte unter Atmosphärendruck (*c*) und im Vakuum (*d*) von Polyoxymethylenen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

Gesetzmäßigkeiten in polymerhomologen Reihen hervortreten. Eine von STAUDINGER und KERN (9) in dieser Richtung vorgenommene Untersuchung an der Reihe der Polyoxymethylene[1]) ist in Fig. 4 dargestellt. Man sieht das gesetzmäßige Ansteigen des Siede- und Schmelzpunktes mit dem Polymerisationsgrad. Liegen diese Umwandlungspunkte über der Zersetzungstemperatur des betreffenden Stoffes, so ist der entsprechende Phasenübergang nicht mehr möglich. Man erkennt z. B., daß Polyoxymethylene mit Polymerisationsgraden über 150 nur noch im festen (kristallisierten) Zustand existenzfähig sind. Sie sind nach STAUDINGER einaggregatige Stoffe.

Eine quantitative Untersuchung über die Energie, die zu der bei der Verdampfung stattfindenden Abtrennung eines Moleküls aus der Flüssigkeit in Abhängigkeit von seinem Bau und seiner Größe aufgewendet werden muß, führte M. DUNKEL (96) aus. Er berechnete für eine Anzahl aliphatischer Verbindungen aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Sättigungsdrucke (p) ihre Verdampfungswärmen (λ) nach der AUGUSTschen Gleichung:

$$RT \ln p = -\lambda + BT. \qquad (3)$$

Da λ ein Maß für die Kohäsionskräfte ist, die bei der Verdampfung eines Mols überwunden werden müssen, bezeichnet DUNKEL diese Größe als Molkohäsion. Es zeigte sich nun, daß die Molkohäsion mit zum Teil auffallend guter Näherung additiv aus Anteilen für die einzelnen das Molekül aufbauenden Gruppen zusammengesetzt ist[1]).

Aus der Additivität der Molkohäsionen der einzelnen Gruppen schließt DUNKEL, daß die Abtrennungsarbeit bei der Verdampfung eines Moleküls annähernd proportional mit dem Molekulargewicht ansteigt. Geht man zu immer größeren Molekülen über, so muß daher der Fall eintreten, daß die Verdampfungsarbeit pro Molekül größer wird, als die zur Spaltung einer Hauptvalenz nötige Arbeit. Führt man daher dem Stoff die zur Verdampfung nötige Energie in ungeordneter Form, als Wärme, zu, so ergibt sich eine bei steigendem Molekulargewicht anwachsende Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Energie sich an der Stelle einer einzelnen Bindung konzentriert, so daß diese aufgespalten und damit der Stoff zersetzt wird.

Auf Grund ähnlicher Überlegungen leitet BRÖNSTED (97) Regelmäßigkeiten für den Dampfdruck polymerhomologer Stoffe ab. Er geht von der BOLTZMANNschen Beziehung

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{-E/RT} \qquad (4)$$

aus, in der c_1 und c_2 die Konzentrationen eines Stoffes und E der Unterschied der potentiellen Energie für 1 Mol des Stoffes in 2 Phasen ist. Er setzt ferner E dem Molekulargewicht M proportional:

$$E = E_0 \cdot M. \qquad (5)$$

Durch Einsetzen von (5) in (4) und eine sinngemäße Interpretation der Größen c_1 und c_2 erhält man für die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Molekulargewicht bei polymeren Flüssigkeiten Gleichungen, die die experimentell gefundenen Werte gut wiedergeben. Es zeigt sich dabei, daß der Dampfdruck (also die Neigung, in den Gaszustand überzugehen) mit wachsendem Molekulargewicht exponentiell, also sehr stark abfällt.

Für das Schmelzen kristallisierter langkettiger Verbindungen, wie Cellulose, Seidenfibroin u. ä., werden ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten wie für das übersichtliche Beispiel der Polyoxymethylene (s. oben), d. h. sie werden im allgemeinen nicht

[1]) Die Strukturformel für die Polyoxymethylene ist $-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-$.

[1]) Die Inkremente für folgende Gruppen werden angegeben: $-CH_3$, $-CH_2-$, $-CH-$, $-O-$, $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-Cl$.

ohne Zersetzung schmelzbar sein. Vielfach treten jedoch die makromolekularen Stoffe nicht im kristallisierten, sondern in einem weitgehend ungeordneten, glasartigen Zustand auf. In solchen Fällen ist überhaupt kein Schmelzpunkt zu erwarten (der durch das Nebeneinanderbestehen einer gittermäßig geordneten und einer ungeordneten Phase gekennzeichnet ist), sondern ein allmählicher Übergang aus einem überwiegend elastischen in einen überwiegend plastischen Zustand. An Stelle eines Transformations*punktes* (Schmelzpunktes) erhält man ein Transformations*intervall*, in dem sich außer den mechanischen auch die thermischen Konstanten des Stoffes, wie seine spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient usw. stark ändern [JENCKEL (98, 99)].

Sehr auffallend ist demgegenüber der Befund von THIESSEN und WITTSTADT (100), daß der beim gedehnten Kautschuk auftretende kristallisierte Anteil mit dem ungeordneten Anteil in einem von der Temperatur abhängigen reversiblen Gleichgewicht steht. Die Autoren erklären das dadurch, daß die Komponenten verschiedenen Molekulargewichts in dem stark polymolekularen Material verschiedene Schmelzpunkte (jedoch gleiches Gitter) besitzen.

Die Übergänge zwischen kristallisiertem, glasartigem und flüssig-plastischem Zustand sind gerade bei makromolekularen Stoffen so reich an Möglichkeiten, daß zur Zeit noch keine einheitliche Theorie für sie gegeben werden kann. Die Überlegungen von W. KUHN (101) über das Zusammenwirken einer Reihe verschiedener „Zusammenhaltsmechanismen", die einen wichtigen neuen Gesichtspunkt zur Klärung der hier angedeuteten Fragen zu geben versprechen, werden weiter unten im Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften behandelt.

b) *Lösungsgleichgewichte.* Das Auflösen eines Stoffes kann man als einen der Verdampfung weitgehend analogen Vorgang ansehen. Nur ist die Lösungswärme im allgemeinen ihrem Absolutbetrag nach von weit geringerer Größe als die Verdampfungswärme, da die Moleküle nicht in das Vakuum, sondern in eine Flüssigkeit übergeführt werden, mit deren Molekülen sie in Wechselwirkung treten, — und zwar mit Energiebeträgen, die in der gleichen Größenordnung wie die Kohäsionskräfte in reinen Stoffen liegen. Daher ist es ohne weiteres möglich, Stoffe mit beliebig hohen Molekulargewichten in eine echte (molekulardisperse) Lösung zu bringen.

Ebenso wie die Verdampfungswärme wird die Lösungswärme in erster Näherung dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad proportional angesetzt werden können [BRÖNSTED (97)]. Bezeichnen wir die Energie, die nötig ist, um ein Grundmolekül eines hochpolymeren Stoffes aus dem ungelösten in den gelösten Zustand zu überführen, mit ε, seinen Polymerisationsgrad mit P, so ist dieser Energiebetrag für den Stoff pro Mol berechnet

$$E = P\varepsilon. \qquad (6)$$

Man kann E gleich der molekularen Lösungswärme setzen[1]), daher ist ε von der Größenordnung der Lösungswärmen niedermolekularer Stoffe. Diese liegen nur bei sehr großer chemischer Ähnlichkeit von Lösungsmittel und Gelöstem bei 0, im allgemeinen jedoch in der Größenordnung von einigen kleinen bis großen Kalorien. Bei Stoffen mit sehr hohen Polymerisationsgraden wird daher E zufolge (6) sehr groß; es können hierbei Energiebeträge von einigen 10^4—10^5 kcal/Mol auftreten (102).

Setzt man (6) in (4) ein, so erhält man

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{-P\varepsilon/RT}. \qquad (7)$$

Das Konzentrationsverhältnis in 2 Phasen muß daher bei Stoffen mit hohem Molekulargewicht sehr extreme Werte annehmen, da es von diesem (bzw. dem Polymerisationsgrad) exponentiell abhängt[2]). Ist nun ε gegenüber einem bestimmten Lösungsmittel negativ, so wird der Stoff in diesem unbegrenzt löslich sein, d. h. c_1 wird außerordentlich hoch; ist ε positiv, so wird er praktisch unlöslich sein, d. h. c_1 wird unmeßbar klein. Diese Erfahrung kann jeder, der mit makromolekularen Stoffen arbeitet, täglich machen. Ferner kann man voraussagen, daß im Falle positiver Lösungswärmen kein Anlaß zu Assoziation (Bildung von Übermolekülen bzw. Mizellen) in der Lösung vorliegt. Man kann daher folgende 3 Löslichkeitsregeln für Stoffe mit sehr hohem Molekulargewicht aufstellen [G. V. SCHULZ (102, 102a)]:

1. Solche Stoffe lösen sich in einem bestimmten Lösungsmittel entweder gar nicht, oder in jedem Verhältnis.

2. Sie lösen sich nur mit positiver Lösungswärme[3]).

3. In ihren Lösungen tritt keine Assoziation der gelösten Moleküle ein[4]).

[1]) Das Zutreffen von Gleichung (6) wurde von G. V. SCHULZ (102) an Polystyrolen nachgewiesen.

[2]) Beim Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen bedeuten c_1 und c_2 die Konzentrationen in den beiden Phasen; beim Löslichkeitsgleichgewicht ist c_1 die Konzentration in der Lösung (Löslichkeit), und c_2 die weiter unten noch genauer zu interpretierende Konzentration im Bodenkörper.

[3]) Vergleiche die Messungen von OKAMURA (103), LIEPATOW u. PREOBRAGENSKAJA (104), G. V. SCHULZ (102).

[4]) Von dieser Regel können besonders dann Abweichungen auftreten, wenn im Makromolekül einzelne (aber wenige) Gruppen enthalten sind, welche eine starke Assoziationstendenz haben (vgl. die im Abschnitt I,4 besprochenen Erscheinungen an Proteinen). Bei den eigentlich hochpolymeren Stoffen, deren Makromoleküle sehr regelmäßig aufgebaut sind, in denen daher keine speziellen Gruppen mit besonderen Löslichkeitseigenschaften vorkommen, wird eine überhaupt vorhandene Assoziationstendenz in der Regel gleich dazu führen, daß *sämtliche* vorhandenen Moleküle miteinander assoziieren, d. h. daß der Stoff unlöslich wird. Für Polystyrol und Nitrocellulose konnte durch Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes nachgewiesen werden, daß sie auch in höheren Konzentrationen nicht assoziieren [G. V. SCHULZ (102, 120)].

Streng genommen gelten diese Regeln nur für Stoffe mit unendlich hohem Molekulargewicht, daher findet man bei solchen mit zwar hohem, aber endlichem Molekulargewicht eine Reihe charakteristischer Abweichungen, die jedoch auch wieder übersichtliche Gesetzmäßigkeiten zeigen. Diese treten besonders dann in Erscheinung, wenn man die Auflösung nicht in einem reinen Lösungsmittel, sondern im Gemisch eines Lösungs- und Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) vornimmt, da man durch Variation des Mischungsverhältnisses die Größe ε sehr genau abstufen, ihr im besonderen sehr kleine negative Werte geben kann. Ist γ der Anteil des Fällungsmittels im Lösungsmittel, so gilt näherungsweise

$$\varepsilon = A + B\gamma \qquad (8)$$

mit A und B als Konstanten. Nach Einsetzen von (8) in (7) erhält man

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = P \frac{A + B\gamma}{RT}. \qquad (9)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung für das Verteilungsgleichgewicht polymerer Stoffe in zwei

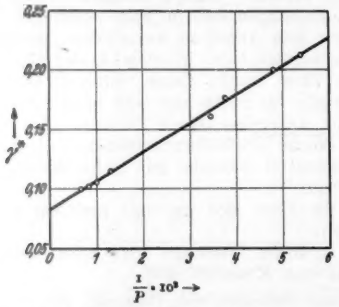


Fig. 5. Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Polymerisationsgrad bei Nitrocellulosen nach Gl. (11). Lösungsmittel: Aceton; Fällungsmittel: Wasser (105).

nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten wurde von G. V. SCHULZ (102) nachgewiesen. Wichtiger ist seine Anwendung auf Löslichkeitsgleichgewichte. Diese werden besonders übersichtlich, wenn der Bodenkörper stark gequollen ist, so daß er als eine zweite flüssige Phase angesehen werden kann[1]). In diesem Falle bekommt man sehr einfache Beziehungen, wenn man von den 4 Variablen in (9), c_1/c_2, P, γ, T, je zwei konstant setzt. Für einen bestimmten Stoff bei konstanter Temperatur ergibt sich z. B. für die Abhängigkeit der Löslichkeit c von der Menge des der Lösung zugesetzten Fällungsmittels die Gleichung:

$$\ln c = a - b\gamma \qquad (10)$$

mit a und b als Konstanten. Hierbei kann γ die Konzentration eines der Lösung zugesetzten Nichtlösungsmittels (Methanol) oder auch eines Elektrolyten bei der Aussalzung von Proteinen sein. Setzt man andererseits c_1/c_2 und T konstant, so ergibt sich

$$\gamma^* = \alpha + (\beta/P) \qquad (11)$$

mit α und β als Konstanten. Die Gleichung (11) gibt die Löslichkeit (bzw. Fällbarkeit) in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad an. Hier ist γ^* die Menge eines Fällungsmittels, die man der Lösung eines Stoffes mit dem Polymerisationsgrad P zusetzen muß, um Ausfällung zu erreichen[1]). Auf Gleichung (11) beruht eine einfache Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts [G. V. SCHULZ und JIRGENSONS (105)][2]). In Fig. 5 ist die Fällbarkeit von Nitrocellulosen in Abhängigkeit vom reziproken Polymerisationsgrad aufgetragen, was nach (11) eine Gerade ergeben muß.

Sind die Moleküle nicht streng linear gebaut, so gilt Gleichung (6) nicht genau, sondern E nimmt schwächer als proportional mit P zu (97). Bei kugeligen Molekülen ist daher zu erwarten, daß in Gleichung (11) $P^{2/3}$ an Stelle von P zu setzen ist (105), was neuerdings HUSEMANN (106) in der Reihe der Glykogene bestätigen konnte. In der Bestimmung des Exponenten von P besitzt man daher eine Methode, um die Molekülgestalt zu ermitteln.

Die Beziehungen (9)—(11) sind, wie schon erwähnt, daran gebunden, daß der Bodenkörper sich als flüssige Phase abscheidet. Ist jedoch der Bodenkörper kristallisiert, so gilt zwar, wie LOVELL und HIBBERT (110) an Polyäthylenoxyden zeigten, die Gleichung (10), jedoch nicht mehr (11). Hier ist es zweckmäßig, auf eine thermodynamisch fundierte Gleichung von SCHRÖDER zurückzugreifen, die die Löslichkeit in Beziehung zur Schmelzwärme bzw. Lösungswärme Q und zum Schmelzpunkt T_s setzt,

$$\ln N_2 = \frac{Q}{RT} \frac{T_s - T}{T} \qquad (12)$$

Q kann man wieder als dem Polymerisationsgrad proportional ansehen. Führt man ferner für die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Polymerisationsgrad eine empirische Beziehung ein, so ergibt sich, wie LOVELL und HIBBERT (110) zeigten

$$RT \ln c = R \ln P + \frac{AP^2}{a + bP} + \frac{BP^2}{a + bP}\gamma, \qquad (13)$$

eine Gleichung, die mit Versuchen an molekular einheitlichen Polyäthylenoxyden gut in Einklang steht. Hierbei sind a, b, A, B Konstanten.

[1]) Das ist bei makromolekularen Stoffen meistens der Fall.

[1]) Die ersten genaueren Bestimmungen der Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Polymerisationsgrad machten STAUDINGER und HEUER (107) an Polystyrolen.

[2]) Ferner liefern die Gleichungen (9)—(11) die Grundlage für eine Theorie der Fraktionierung durch Fällung [SCHULZ (108)] oder durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen [SCHULZ u. NORDT (109)]. Eine quantitative Behandlung dieser Vorgänge ist deshalb wichtig, weil durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen die statistische Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade in ihm vermittelt werden kann.

Gerade bei der Untersuchung der Löslichkeit hat sich, wie wir sahen, die Verwendung polymerhomologer Reihen sehr bewährt. Vor allem hat sie zu der wichtigen Erkenntnis geführt, daß keine besonderen „kolloidchemischen" Kraftwirkungen zur Erklärung der speziellen Löslichkeitseigenschaften herangezogen werden müssen, sondern daß sich diese aus der Wirkung der bekannten zwischenmolekularen Kräfte unter dem Einfluß des hohen Molekulargewichtes zwanglos ergeben.

3. *Eigenschaften des gelösten Zustandes.*

a) Osmotische Eigenschaften. Von den osmotischen Erscheinungen: osmotischer Druck, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung sind die beiden letzteren in Lösungen makromolekularer Stoffe so schwach ausgeprägt, daß sie bei der Erforschung von deren Lösungseigenschaften keine Rolle spielen. Dagegen ist der osmotische Druck auf direktem Wege leicht meßbar, da es verhältnismäßig einfach ist, für makromolekulare Lösungen streng halbdurchlässige Membranen herzustellen. Daher ist die Osmometrie in den letzten Jahrzehnten zu einer sehr präzisen Methode ausgebaut worden, und es existiert heute eine Reihe von Apparaten, die es erlauben, osmotische Drucke fast einfacher als Gefrierpunktserniedrigungen zu bestimmen [SÖRENSEN (37), BURK (39), SCHULZ (112), CARTER und RECORD (113)]. Hinzu tritt als neue Methode die besonders von SVEDBERG (19) zu höchster Vervollkommnung entwickelte Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichtes in der Ultrazentrifuge.

Besonders wichtig ist der Zustand der *verdünnten Lösungen*, da sich in diesen die meisten Reaktionen abspielen und ferner in ihnen die Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt werden. Es hat sich nun allgemein gezeigt, daß die hochmolekularen Lösungen bereits in erheblicher Verdünnung Abweichungen vom idealen Zustand aufweisen. Nur in verhältnismäßig seltenen Fällen gilt in ihnen die VAN 'T HOFFsche Gleichung

$$p = RTc/M \qquad (14)$$

(p = osmotischer Druck; c = Konzentration in g/Liter; M = Molekulargewicht), so bei einigen Eiweißstoffen, wie Eialbumin (37) und näherungsweise Serumalbumin (114), ferner dem Glykogen (29, 106). Wie STAUDINGER und G. V. SCHULZ (115) nachwiesen, ist dieses hauptsächlich bei Stoffen mit kugelförmigen Molekülen der Fall, während solche mit fadenförmigen Molekülen starke Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz zeigen.

In vielen Fällen kann man diese Abweichungen in quantitativ übersichtlicher Weise dadurch erklären, daß ein Teil des Lösungsmittels an die gelöste Substanz gebunden wird (Solvatation) und daher von der Gesamtmenge des Lösungsmittels abgezogen werden muß. In die VAN 'T HOFFsche Gleichung ist dann ein Korrekturglied einzufügen:

$$p = \frac{RTc}{M}\,\frac{1}{1 - cs}, \qquad (15)$$

worin s das Volumen von 1 g gelöster Substanz plus dem davon gebundenen Lösungsmittel ist (spezifisches Wirkungsvolumen). Besonders bei Proteinlösungen hat sich diese Betrachtungsweise sehr bewährt [ADAIR (38), BURK (39), H. H. WEBER (116)], und es gelang auch in einzelnen Fällen, die auf diesem Wege gefundene Menge gebundenen Lösungsmittels durch andere Methoden zu bestätigen [H. H. WEBER (116)][1]).

Bei ausgesprochen fadenförmigen Molekülen sind die Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz außerordentlich stark, wie z. B. Fig. 6 zeigt. Hier ist der reduzierte osmotische Druck p/c einer Reihe von Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichts gegen die Konzentration aufgetragen [SCHULZ (112)]. Die Kurven sollten nach Gleichung (14) horizontale Geraden geben, was auch nicht annähernd der Fall ist. Rechnet man nun für solche Systeme die Werte des spezifischen Wirkungsvolumens s für verschiedene Konzentrationen aus,

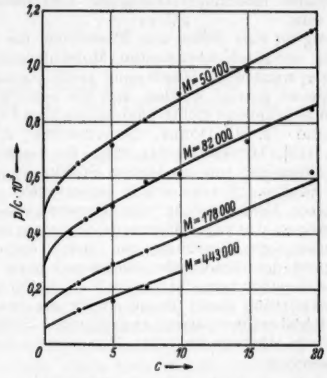


Fig. 6. Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration bei Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichts (M).

so erhält man Werte, die erstens zum Teil außerordentlich groß sind (bis zu 10^2 ccm pro g gelöster Substanz), und die ferner einen starken Gang mit der Konzentration aufweisen. Es ließ sich nun zeigen [G. V. SCHULZ (112)], daß folgende, von (15) unabhängige Beziehung zwischen s und dem osmotischen Druck besteht

$$p = k\,s^{-\nu}, \qquad (16)$$

worin k und ν Konstanten sind, die für eine ganze polymerhomologe Reihe (in einem bestimmten Lösungsmittel) gültig, also unabhängig vom Molekulargewicht sind. Das hat sich als sehr bedeutsam für Molekulargewichtsbestimmungen ergeben, die man mit Hilfe von (15) und (16) bis zur Größenordnung von 1 000 000 auch bei Stoffen mit starken Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz ausdehnen konnte. Wie zahlreiche osmotische

[1]) Die gebundene Lösungsmittelmenge liegt bei Eiweißstoffen in der Größenordnung von 1 ccm/g gelösten Stoffes.

Meßreihen von STAUDINGER (27, 30, 111), SCHULZ (112), HUSEMANN (31, 32) und Mitarbeitern zeigten, hat Gleichung (16) bei Stoffen mit fadenförmigen Molekülen einen fast universellen Charakter[1]).

Eine anschauliche, qualitative Deutung der hohen s-Werte kann man etwa folgendermaßen geben. Die gelösten Moleküle üben stärkere Anziehungskräfte auf das Lösungsmittel als auf einander aus. Nähern sich 2 gelöste Moleküle einander, so wird daher zwischen ihnen eine Abstoßung eintreten, da ein Teil des Lösungsmittels zwischen ihnen beiseitegedrängt werden muß. Hierdurch entsteht um jedes gelöste Molekül ein Raum, in dem zwar die Lösungsmittelmoleküle nicht fest gebunden sind, in den jedoch ein anderes gelöstes Molekül nicht oder nur unter Aufwand von überdurchschnittlicher kinetischer Energie eindringen kann. Daß für das Verhalten makromolekularer Lösungen weitgehend derartige Solvationskräfte maßgebend sind, wird durch die weiter unten besprochenen thermodynamischen Untersuchungen sichergestellt. Eine vollständige quantitative Aufklärung dieser Erscheinung wird vielleicht unter Zuhilfenahme molekularstatistischer Gedankengänge möglich sein.

Wichtig ist eine Reihe von Kontrollen, die gegenüber den osmotisch bestimmten Molekulargewichten angewandt wurden[1]). Durch eine große Anzahl von Messungen ist gezeigt worden, daß die osmotisch bestimmten Molekulargewichte unabhängig vom Lösungsmittel sind [z. B. DOBRY, STAUDINGER u. Mitarbeiter (111), HUSEMANN (31, 32)]. Es handelt sich also bei diesen um eine eindeutige Stoffkonstante des gelösten Stoffes. Ferner wurde untersucht, ob bei fortgesetzter Verminderung der Konzentration eine Annäherung an das VAN T'HOFFsche Verhalten eintritt. Auf Grund von Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes konnte dieses sehr wahrscheinlich gemacht werden [G. V. SCHULZ (120)]. Die Beantwortung dieser Frage ist für die bei Molekulargewichtsbestimmungen angewandte Extrapolationsmethode [BECKMANN (117), WO. OSTWALD (118)] von Bedeutung.

Die andere sehr wichtige Methode zur Bestimmung hoher Molekulargewichte, die *Ultrazentrifuge*, beruht auf folgendem Prinzip: Steht eine Lösung unter dem Einfluß einer starken Zentrifugalkraft, so tritt in ihr (ähnlich wie in der Atmosphäre unter dem Einfluß der Schwerkraft) eine Konzentrationsverschiebung ein, die dann zum Stillstand kommt, wenn das „Sedimentationsgleichgewicht" erreicht ist. Vergleicht man bei Eintritt des Gleichgewichts die Konzentrationen c_1 und c_2 im Abstand r_1 und r_2 von der Rotationsachse, so gilt

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{\omega^2 M (1 - V\varrho)(r_2^2 - r_1^2)}{2RT}, \qquad (17)$$

worin ω die Winkelgeschwindigkeit und $(1 - V\varrho)$ ein Korrekturfaktor für den Auftrieb im Lösungsmittel ist. Alle Größen bis auf M sind in Gleichung (17) meßbar. Die von SVEDBERG (19) ausgearbeitete Ultrazentrifuge, in der das Sedimentationsgleichgewicht während der Rotation beobachtet werden kann, hat sich als ein außerordentlich wirksames Hilfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung erwiesen. Besonders in der Eiweißchemie wurde es durch ihre Anwendung möglich, die hier vorkommenden Molekulargewichte mit großer Vollständigkeit zu überblicken, wobei die außerordentlich interessanten, im Abschnitt I,4 besprochenen Gesetzmäßigkeiten zutage traten. Ein großer Vorteil der Ultrazentrifuge besteht darin, daß man aus der Art des sich einstellenden Gleichgewichts auf Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit (Polymolekularität) des gelösten Stoffes schließen kann.

In letzter Zeit sind Messungen des osmotischen Druckes von Bedeutung für die Aufklärung des *thermodynamischen Verhaltens* makromolekularer Lösungen geworden. Man geht bei derartigen Versuchen von der unmittelbar aus den beiden Hauptsätzen folgenden Gleichung

$$p v_1 = \mathfrak{w}_1 + T\mathfrak{s}_1 \qquad (18)$$

aus. Hierin ist v_1 das Molvolumen des Lösungsmittels[1]), $\mathfrak{w}_1$ die differentiale molare Verdünnungswärme[2]) und $\mathfrak{s}_1$ die bei Zugabe von 1 Mol Lösungsmittel zu einer großen Menge der Lösung auftretende Entropievermehrung (Verdünnungsentropie). Eine ideale verdünnte Lösung ist nun dadurch definiert, daß

$$\mathfrak{w}_1 = 0 \qquad (19a)$$

und

$$\mathfrak{s}_1 = R \ln N_1 \qquad (19b)$$

ist (N_1 bzw. N_2: Molenbruch des Lösungsmittels bzw. des gelösten Stoffes). Es ist für diese Lösungen also

$$p = \frac{RT}{v_1} \ln (1 - N_2), \qquad (20)$$

woraus bekanntlich nach einer einfachen Umformung die VAN 'T HOFFsche Gleichung (14) folgt[3]).

Auf Grund von Gleichung (18) können wir für die Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz zwei ganz verschiedenartige Ursachen annehmen (119, 120). Es kann einmal $\mathfrak{w}_1 \neq 0$ sein, dann käme das nichtideale Verhalten durch energetische Wechselwirkung zwischen den Molekülen der beiden Lösungskomponenten zustande. Oder es kann die Verdünnungsentropie größer als die Mischungsentropie nach (19) sein. Das Auftreten größerer Entropieeffekte in Lösungen mit Fadenmolekülen könnte nach E. HÜCKEL (120a) dadurch zustande kommen, daß solche Moleküle sehr viele energetisch gleichwertige Gestalten (durch Knäuelung) anzunehmen vermögen und daß die Zahl dieser Möglichkeiten mit wachsender Verdünnung zunimmt. Mißt man also außer dem osmotischen Druck die Verdünnungswärme $\mathfrak{w}_1$, so ist es möglich, sämtliche Glieder in Gleichung (18)

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht über osmotische Messungen von G. V. SCHULZ in Fortschritte der Chemie, Physik und Technologie makromolekularer Stoffe 2 (1941) im Druck.

[1]) Genauer: Das partielle Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung.

[2]) $\mathfrak{w}_1$ sei positiv, wenn beim Verdünnen Erwärmung auftritt.

[3]) Vgl. die bekannten Lehrbücher der Thermodynamik, z. B. von LEWIS-RANDALL, ULICH u. a.

zu bestimmen und somit zwischen den beiden erwähnten Möglichkeiten zu entscheiden.

Direkte Messungen der Verdünnungswärme in verdünnten makromolekularen Lösungen sind sehr schwierig auszuführen[1]). Man kann jedoch nach bekannten thermodynamischen Gleichungen aus Messungen des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen die Verdünnungswärmen ausrechnen, was bei den hier besprochenen Systemen einfacher und genauer ist als die direkte Methode. Es zeigte sich nun, daß die Verdünnungsentropie derartiger Lösungen sehr nahe gleich der Mischungsentropie nach (19b) ist, daß also die Abweichungen vom idealen Verhalten überwiegend der Ausdruck einer energetischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff sind [G. V. SCHULZ (119)[2]).

Von besonderem Interesse ist eine Ausdehnung dieser Betrachtungsweise auf die *hochkonzentrierten* makromolekularen Lösungen, die wegen ihres eigenartigen mechanischen Verhaltens als Gele bezeichnet werden[3]). Als meßbare Größen stehen hier der Quellungsdruck, der ganz analog dem osmotischen Druck zu behandeln ist [POSNJAK (122)], oder der Dampfdruck [FRICKE (123), G. V. SCHULZ (119)] zur Verfügung. Da sich zeigte, daß schon das Verhalten mäßig konzentrierter Lösungen weit mehr durch die energetische Wechselwirkung der beiden Komponenten als durch Entropieeffekte bestimmt wird, kann man vermuten, daß in hochkonzentrierten Lösungen der Einfluß der Mischungsentropie (oder der Entropie überhaupt) ganz zu vernachlässigen ist. NERNST bezeichnet derartige Systeme bekanntlich als ideale konzentrierte Lösungen. In solchen ist die Verdünnungsarbeit gleich der Verdünnungswärme, was KATZ (124) als zutreffend für den Quellungsvorgang annahm und auch durch einige Messungen annähernd bestätigen konnte. FRICKE (123) zeigte dann an einigen, allerdings nur begrenzt quellbaren Systemen, daß dies nur in sehr engen Konzentrationsgebieten der Fall ist. Besonders gut untersucht ist neuerdings das System Nitrocellulose-Aceton [G. V. SCHULZ (119)]. An diesem konnte gezeigt werden, daß bei Konzentrationen, die in der Umgebung des Mischungsverhältnisses 1:1 liegen, ein weitgehend NERNSTscher Zustand zu beobachten ist. Bei noch höheren Konzentrationen tritt eine Umkehr des Vorzeichens der Verdünnungsentropie ein, so daß man hier eher von einer Verbindung (die allerdings durch Nebenvalenzkräfte zustande kommt) als von einer Lösung zweier Komponenten sprechen kann. Die Mischungsentropie nach (19b) hat auf das Verhalten hochkonzentrierter Lösungen mit Fadenmolekülen praktisch keinen Einfluß, was man daran erkennt, daß der Quellungs- bzw. Dampfdruck nicht mehr vom Molekulargewicht, sondern nur noch vom Massenverhältnis beider Komponenten abhängt [SCHULZ (119)][4]).

Um ein vollständig abgerundetes Bild von den thermodynamischen Eigenschaften makromolekularer Lösungen zu erhalten, werden noch Messungen an einem ausgedehnteren Stoffmaterial, als es bisher vorliegt, notwendig sein. Die bisher untersuchten Beispiele zeigen jedoch, daß heute keine prinzipiellen Schwierigkeiten mehr bestehen, um die grundlegenden thermodynamischen Größen (Arbeits-, Wärme- und Entropieeffekte) dieser Systeme zu ermitteln.

b) Dynamische Eigenschaften (Diffusion, Sedimentationsgeschwindigkeit). Die *Diffusionsgeschwindigkeit* gelöster Teilchen hängt, abgesehen von einigen äußeren Bedingungen (wie Viskosität des Lösungsmittels und der Temperatur), nur von ihrer Größe und Gestalt ab, so daß Diffussionsmessungen wichtige Aufschlüsse über diese beiden Moleküleigenschaften liefern können. Nach dem FICKschen Gesetz ist die Menge dm des Stoffes, die in der Zeit dt durch den Querschnitt q hindurchtritt

$$\frac{dm}{dt} = D q \frac{dc}{dx}, \qquad (20)$$

wobei dc/dx das Konzentrationsgefälle senkrecht zum Querschnitt q ist. Das Ziel einer Diffusionsmessung ist die Bestimmung der Diffusionskonstante D.

Die Messung geschieht meist in der Weise, daß man in einem senkrecht stehenden zylindrischen Gefäß eine Lösung des Stoffes mit reinem Lösungsmittel überschichtet und darauf das Unscharfwerden der ursprünglich scharfen Trennungsfläche bzw. die allmähliche Verteilung des gelösten Stoffes über das ganze Gefäß verfolgt. Nach der älteren ÖHOLMschen (126) Methode zerlegt man den Rohrinhalt nach einer gewissen Zeit in eine Anzahl Schichten, in denen die mittleren Konzentrationen bestimmt werden. Nach einer neueren Methode von TISELIUS (127) bestimmt man auf photographischem Wege nach verschiedenen Zeiten die gesamte Konzentrationsverteilung längs des Rohres. Nach Tabellen ist daraus D auszurechnen.

Es gilt nun allgemein

$$D = \frac{kT}{\Re} \qquad (21)$$

(k = BOLTZMANNsche Konstante), wobei der Reibungswiderstand $\Re$ für ein einzelnes Teilchen von dessen Größe und Gestalt abhängt. Ist speziell das Teilchen kugelförmig mit dem Radius r, so kann man $\Re$ nach der STOKESschen Formel einsetzen und erhält dann

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \qquad (22)$$

Von HERZOG (128) wurde auf diesem Wege bereits im Jahre 1910 eine annähernde Größenbestimmung für die Moleküle des Eialbumins ausgeführt, die größenordnungsmäßig mit den später osmotisch und mit der Ultrazentrifuge gemessenen Molekulargewichten übereinstimmt.

Weicht die Gestalt des Teilchens stärker von der Kugelform ab, so ist der Reibungswiderstand größer als nach der STOKESschen Formel. Für

[1]) Vgl. besonders die Messungen von OKAMURA (103).

[2]) Scheinbar abweichende Meßresultate von K. H. MEYER und Mitarbeitern bedürfen der Nachprüfung, da sie auf fehlerhaften Versuchsmethoden beruhen [(119, 121)].

[3]) Die gelartige Konsistenz dieser Lösungen ist auf die fadenförmige Gestalt der Moleküle zurückzuführen [STAUDINGER (9, 138a)]; vgl. auch den übernächsten Abschnitt.

[4]) Das kann übrigens zum Teil einfach als eine Folge des hohen Molekulargewichtes der einen Komponente erklärt werden, wie KRATKY und MUSIL (125) zeigten.

Rotationsellipsoide gilt z. B., wie HERZOG, ILLIG und KUDAR (129) zeigten,

$$\frac{1}{\Re} = \frac{2}{3w_1} + \frac{1}{3w_2}, \qquad (23)$$

worin w_1 der Reibungswiderstand bei Bewegungen senkrecht zur Figurenachse und w_2 in Richtung der Figurenachse ist. Schon früher waren von GANS die Widerstandskoeffizienten w_1 und w_2 berechnet worden. Setzt man sie in (23) ein, so ergibt sich

$$D = \frac{kT\left(\ln\frac{l}{d} + 0{,}69\right)}{6\pi\eta l}, \qquad (24)$$

worin l die halbe große Achse, a der Querschnittsradius ist.

HERZOG und KUDAR (130) bestimmten nach der ÖHOLMschen Methode die Diffusionskoeffizienten eines Polystyrols vom Molekulargewicht 3700 und zweier Acetylcellulosen mit osmotisch bestimmten Molekulargewichten von 40000 und 48000. Sie setzten dann für Länge und Durchmesser der Moleküle die röntgenographisch bestimmten Zahlenwerte in (24) ein und erhielten Werte für D, die mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmten. Weitere Messungen machte SAKURADA (131). Es sind leider noch nicht viel Diffusionsmessungen an gut definiertem Material ausgeführt worden, was wegen der anscheinend guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment und der Wichtigkeit der Methode für die Ermittelung der Gestalt von Makromolekülen sehr vielversprechend wäre.

Nahe verwandt mit der freien Diffusion ist die *Sedimentation* im Zentrifugalfeld. Von SVEDBERG (19) wurden Ultrazentrifugen konstruiert, in denen Zentrifugalkräfte bis zum 10^6fachen der Erdschwere erzeugt werden können. Unter dem Einfluß derartiger Kräfte werden die Moleküle mit gut meßbaren Geschwindigkeiten durch das Lösungsmittel hindurchbewegt. SVEDBERG führt nun als Maß dieser Bewegung die Sedimentationskonstante s ein, die durch die Gleichung

$$s = \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \qquad (25)$$

definiert ist[1]). Hierbei ist x der Abstand von der Rotationsachse, in dem sich das Teilchen befindet, t die Zeit und ω die Winkelgeschwindigkeit. Die Größe s hängt in etwas anderer Weise von der Größe und Gestalt der Teilchen ab als die Diffusionskonstante D. Will man die *Größe* der Moleküle bestimmen, so geht man von folgenden Beziehungen aus. Die Reibung, die 1 Mol der Teilchen erfährt, ist gleich $f\frac{dx}{dt}$, wobei f die Reibung bei der Geschwindigkeit 1 ist. Die Zentrifugalbeschleunigung ist $M(1 - V\varrho)\omega^2 x$, wobei der Klammerausdruck wieder eine Korrektur für den Auftrieb im Lösungsmittel darstellt. Bei konstanter Sedimentationsgeschwindigkeit sind diese beiden Ausdrücke einander gleich, also

$$M(1 - V\varrho)\omega^2 x = f\frac{dx}{dt}$$

und unter Berücksichtigung von (25)

$$M(1 - V\varrho) = fs. \qquad (26)$$

Leicht zu bestimmen sind hierbei V, das partielle spezifische Volumen des gelösten Stoffes, und ϱ, die Dichte des Lösungsmittels. Durch die Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit erhält man s. Den Reibungsfaktor f kann man durch Diffusionsmessungen bestimmen, denn es ist anzunehmen, daß der Widerstand eines Teilchens bei Diffusion und Sedimentation übereinstimmt[1]). Dann ist, wenn wir berücksichtigen, daß $\Re$ auf ein Einzelteilchen, dagegen f auf 1 Mol, d. h. N_L-Teilchen bezogen ist, nach (21)

$$N_L\Re = \frac{N_L kT}{D} \quad \text{bzw.} \quad f = \frac{RT}{D}. \qquad (27)$$

Wir erhalten dann aus (26) und (27) die SVEDBERGsche Beziehung

$$M = \frac{RTs}{D(1 - V\varrho)}, \qquad (28)$$

in der alle Größen der rechten Seite, wie ausgeführt wurde, meßbar sind. Man kann also aus Messungen der Diffusions- und der Sedimentationsgeschwindigkeit Molekulargewichte bestimmen. Diese Methode ist besonders bei solchen Stoffen wichtig, bei denen die Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichts Schwierigkeiten macht.

Gleichung (26) ist ferner von Bedeutung für die Ermittelung der Gestalt der Moleküle. Kennt man durch unabhängige Messungen s und M (letzteres z. B. durch Bestimmungen des Sedimentationsgleichgewichts oder des osmotischen Druckes), so kann man den Reibungsfaktor f nach (26) ausrechnen. Bezeichnen wir mit f_0 den Reibungsfaktor für ein kugelförmiges Teilchen gleicher Maße, so ist das „Reibungsverhältnis" f/f_0, eine Zahl, die nur von der Gestalt der Teilchen abhängt. Hierbei kann f für Ellipsoide nach (23) und f_0 nach der STOKESschen Formel berechnet werden. Das Reibungsverhältnis für einige Proteine und das daraus berechnete Verhältnis der langen zur kurzen Achse (unter der Voraussetzung, daß die Teilchen gestreckte Rotationsellipsoide sind), ist in Tabelle 11 zusammengestellt. Eine gewisse Unsicherheit bei der Berechnung von f_0 entsteht allerdings dadurch, daß der Radius r auf das „trockene" Teilchen bezogen ist. Nimmt man an, daß die Teilchen solvatisiert sind [ADAIR und ADAIR (132)], so ist für r und damit f_0 ein größerer Wert einzusetzen, und dadurch wird f/f_0 kleiner. In der 5. und 6. Spalte der Tabelle ist das Reibungsverhältnis unter der Annahme berechnet worden, daß das Volumen der Teilchen durch Solvatation um 50% vergrößert ist. Für eine Anzahl von Proteinmolekülen ergibt sich dann

[1]) s ist also die Sedimentationsgeschwindigkeit im Einheitsfeld.

[1]) Vgl. jedoch TISELIUS (127).

Tabelle 11. Reibungsverhältnis und Achsenverhältnis einiger Proteine.

Protein	M	f/f_0	Länge / Dicke	f/f_0 korrig.	Länge / Dicke
Eieralbumin . .	35000	1,16	3,5	1,01	∾1
Zein	40000	2,4	32	2,1	23
Pepsin	39000	1,08	2,5	0,95	∾1
Insulin	35000	1,13	3,2	0,99	∾1
Hämoglobin . .	63000	1,16	3,5	1,01	∾1
Serumalbumin .	70000	1,27	5,2	1,11	3
Serumglobulin .	150000	1,49	8,0	1,30	5,5

Kugelgestalt. Ihrem chemischen Bau nach sind die Proteinmoleküle wahrscheinlich lange Polypeptidketten. In wässeriger Lösung sind diese in irgendeiner noch nicht ganz geklärten, aber wahrscheinlich geordneten Form zusammengerollt[1]).

Interessante Untersuchungen über das Verhalten homöopolarer Fadenmoleküle (Polystyrole und Methylcellulosen) in der Geschwindigkeitszentrifuge führten SIGNER und Mitarbeiter (132, 133) durch. Die Ergebnisse an Polystyrolen sind nicht völlig übersichtlich. Die Methylcellulosen sedimentieren mit Geschwindigkeiten, die gut mit der Vorstellung übereinstimmen, daß die Moleküle in der Lösung langgestreckte Form haben.

c) *Mechanische Eigenschaften (Viskosität).* Schon immer war die Viskosität von Lösungen eine Größe, deren Erforschung wichtige Aufschlüsse über ihre innere Struktur vermittelte. Die Zähigkeit makromolekularer Lösungen besitzt nun einige Eigenschaften, die in dieser Art und Stärke an niedermolekularen Lösungen nicht vorgefunden werden. Die eigenartigste dieser Erscheinungen ist die sehr häufig auftretende Abweichung vom NEWTONschen Strömungsansatz.

Bekanntlich ist nach NEWTON die Viskosität folgendermaßen definiert: Bewegen sich zwei parallele Platten mit der Fläche F und dem Abstand x mit der Geschwindigkeit v aneinander vorbei, so ist zur Aufrechterhaltung einer konstanten Bewegung die Kraft

$$K = F\eta\frac{v}{x} \qquad (29)$$

notwendig. Hierin ist die Viskositätskonstante η — auch kurz Viskosität genannt — unabhängig von der Geschwindigkeit[2]). Schon seit längerer Zeit sind starke Abweichungen von der NEWTONschen Gleichung in einer Anzahl sehr verschiedenartiger Lösungen bekannt [ROTHLIN (134), FREUNDLICH (135), WO. OSTWALD (136)]. Der theoretischen und experimentellen Behandlung dieser Erscheinung wurde eine feste Grundlage gegeben, als KROEPELIN (137) nachwies, daß in derartigen Flüssigkeiten η eine Funktion des Geschwindigkeitsgefälles v/x (bzw. dv/dx) ist, derart, daß für eine bestimmte Lösung in verschieden konstruierten Apparaten bei gleichem mittlerem Geschwindigkeitsgefälle auch die gleiche Viskosität gemessen wird.

Ein wesentlicher Fortschritt für die Aufklärung dieser Erscheinung wurde erzielt, als STAUDINGER (9, 138) zeigte, daß sie sehr stark vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes abhängt. Fig. 7 zeigt dieses am Beispiel einer Reihe von Polystrolen. Bei steigendem Geschwindigkeitsgefälle (G) nimmt, wie man sieht, die spezifische Viskosität[1]) ab, und zwar prozentual um so stärker, je höher das Molekulargewicht ist. Die Ursache für diese Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle ist in erster Linie darin zu sehen, daß dieses eine Orientierung der Teilchen hervorruft. Während bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle die Richtungsverteilung

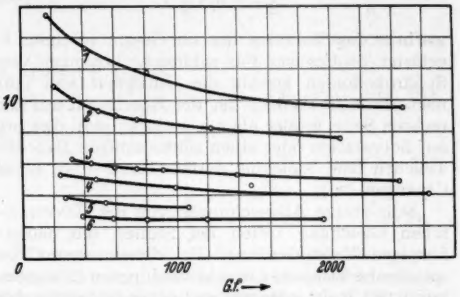


Fig. 7. Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle Gf. bei Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts in Tetralin (0,104-prozentige Lösungen).

Nr.	Mol.-Gew.	Nr.	Mol.-Gew.
1.	600000	4.	250000
2.	440000	5.	190000
3.	280000	6.	120000

der Fadenmoleküle annähernd isotrop ist, orientieren sich diese bei steigendem Gefälle immer stärker in die Richtung der Strömung. Da die Richtungsverteilung der gelösten Teilchen die Viskosität stark beeinflußt, sind die Abweichungen vom NEWTONschen Ansatz hiermit qualitativ erklärt. Der Orientierungseffekt wurde in unmittelbarster Weise durch die von SIGNER und GROSS (139) ausgeführten Messungen der Strömungsdoppelbrechung aufgezeigt, aus der, nach BOEDER (140) und W. KUHN (141) die Richtungsverteilung ausgerechnet werden kann.

Ob außer diesem Effekt noch gelartige Strukturen [OSTWALDsche Strukturviskosität (136)] zu dem nichtnewtonschen Verhalten beitragen, kann zur Zeit nicht gesagt werden. Erscheinungen, die direkt darauf hin-

[1]) Vgl. z. B. die Diskussionen über das Cyclolmodell von WRINCH.

[2]) Die bekannten Gleichungen für das OSTWALDsche Kapillarviskosimeter (HAGEN-POISEUILLEsche Gleichung) oder das COUETTEsche Viskosimeter gehen alle auf den NEWTONschen Ansatz zurück.

[1]) Definitionsgemäß ist die spezifische Viskosität $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$, wobei η die Viskosität der Lösung und η_0 die des Lösungsmittels ist. η/η_0 bezeichnet man als relative Viskosität.

deuten, sind bisher noch nicht aufgefunden worden (wenn man Lösungen geringer bis mittlerer Konzentration betrachtet). Eine in jeder Hinsicht ausreichende quantitative Theorie der Erscheinung stieß auf bisher noch nicht überwundene Schwierigkeiten [vgl. KUHN (141), UMSTÄTTER (142)]. Hingewiesen sei noch auf die ausgedehnten und sorgfältigen Meßreihen von PHILIPPOFF (142a).

In sehr geringen Konzentrationen, bei denen eine gegenseitige Behinderung der gelösten Teilchen nicht mehr stattfindet [Sollösungen nach STAUDINGER (9)] ist die Viskositätserhöhung, die ein gelöster Stoff in einem Lösungsmittel hervorruft, in erster Linie von der Größe und Gestalt seiner Moleküle abhängig, woraus sich eine besonders einfache Methode zur Ermittelung dieser Eigenschaften ergibt. Für kugelförmige Teilchen ist nach EINSTEIN die spezifische Viskosität

$$\eta_{sp} = 2{,}5\,\frac{v}{V}\,, \qquad (30)$$

worin v das Volumen des im Gesamtvolumen V gelösten Stoffes ist. Für zahlreiche Lösungen von Sphärokolloiden konnte die Gültigkeit von (30) nachgewiesen werden. Ist der Koeffizient auf der rechten Seite größer als 2,5, so kann man dies oft auf Solvatation oder einen schwammigen Bau der Teilchen bzw. Moleküle zurückführen [z. B. beim Glykogen (29)].

Sehr starke Abweichungen von der EINSTEINschen Gleichung treten bei Stoffen mit fadenförmigen Molekülen auf. Bei diesen nimmt die spezifische Viskosität in sehr verdünnten Lösungen meist mit mehr oder weniger guter Näherung der Konzentration proportional zu. In der Gleichung

$$\eta_{sp}/c = Z_\eta \qquad (31)$$

ist dann Z_η (die Viskositätszahl) eine Konstante des gelösten Stoffes, die, wie STAUDINGER und Mitarbeiter (9, 138a) zeigten, nur sehr wenig vom Lösungsmittel und der Temperatur beeinflußt wird[1]).

Die Viskositätszahl Z_η hängt nun, wie sich aus zahlreichen Arbeiten des STAUDINGERschen Laboratoriums ergab, innerhalb polymerhomologer Reihen meist in eindeutiger Weise vom Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad des gelösten Stoffes ab. In einer großen Zahl von Fällen, in denen ein eindeutig linearer Bau der Moleküle sichergestellt werden konnte, gilt

$$\eta_{sp}/c = Z_\eta = K_m P\,, \qquad (32)$$

worin K_m eine Konstante ist (vgl. Abschnitt I,5). Bei einer Reihe synthetischer Produkte treten Abweichungen von der STAUDINGERschen Gleichung auf, meist in der Richtung, daß bei hohen Polymerisationsgraden die Viskositätszahl schwächer als proportional mit dem Polymerisationsgrad zunimmt. Indessen ist auch in solchen Fällen die Viskositätszahl meist eine eindeutige Funktion des Polymerisationsgrades

$$Z_\eta = f(P)\,,$$

so daß, wenn man die Funktion f ermittelt hat (z. B. durch vergleichende osmotische und viskosimetrische Messungen), eine viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung möglich ist[1]). Diese Art der Molekulargewichtsbestimmung hat wegen der Einfachheit und Genauigkeit, mit der Viskositätsmessungen ausgeführt werden können (143), große praktische Bedeutung. Sie ist überall dort unentbehrlich, wo in größeren Meßreihen Molekulargewichte bestimmt werden müssen.

Von W. KUHN (141) und später von BURGERS (144) wurden hydrodynamische Gleichungen abgeleitet, welche die durch langgestreckte Teilchen hervorgerufene Viskositätserhöhung beschreiben. Es ergab sich hierbei, daß η_{sp}/c bei langgestreckten ellipsoidischen Teilchen etwa proportional mit dem Quadrat des Achsenverhältnisses, und damit auch dem Quadrat des Polymerisationsgrades zunehmen müßte. Hierbei wurde allerdings vorausgesetzt, daß die Teilchen starr sind, also durch die Scherbewegung des Lösungsmittels nicht in ihrer Gestalt beeinflußt werden. Auch wurde vorausgesetzt, daß keine Gleitung stattfindet. Eine befriedigende hydrodynamische Erklärung der experimentell in außerordentlich vielen Fällen sichergestellten STAUDINGERschen Gleichung kann bis heute noch nicht gegeben werden[2]).

Einige Autoren [vgl. W. KUHN (141)] nehmen bekanntlich an, daß Fadenmoleküle in Lösung stark geknäuelt sind. Demgegenüber vertritt STAUDINGER die Ansicht, daß die Moleküle aus der langgestreckten Lage heraus Schwingungen ausführen. Als Beweis dient ihm die auffallend geringe Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Lösungsmittel, der Temperatur und vor allem Substitutionen an der Kette (145), was bei regelloser Knäuelung nur schwer verständlich wäre (Viskositätsgesetz für Fadenmoleküle). Auch die erwähnten Diffusionsversuche von HERZOG und KUDAR (130) sowie die Sedimentationsversuche von SIGNER und V. TAVEL (133) sprechen für gestreckte oder nur schwach gekrümmte Gestalt bei Cellulosemolekülen.

Eine befriedigende Lösung des Problems wird wohl davon ausgehen müssen, daß für Fadenmoleküle durch ihr innermolekulares Kraftfeld und die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eine bestimmte Gestalt (etwa zickzackförmig oder spiralig) einem Minimum an potentieller Energie entspricht, und daß von dieser aus das Molekül Schwingungen ausführt. Die Amplituden der Schwingungen hängen vom „Elastizitätsmodul" des Moleküls ab und könnten nur bei sehr großer Weichheit des Moleküls durch eine Knäuelung im Sinne KUHNs beschrieben werden. Zur endgültigen Lösung des Problems wäre es sehr wichtig, weitere Methoden zu finden, die möglichst direkt die Form gelöster Moleküle zu bestimmen erlauben.

[1]) In den Fällen, wo Gleichung (31) nicht genau gilt, also Z_η einen Anstieg mit der Konzentration zeigt, benutzt man als Viskositätszahl den Wert $\lim_{c\to 0} \eta_{sp}/c$.

[1]) Vgl. (9, 138a), ferner H. STAUDINGER u. H. WARTH [J. prakt. Chem. 155, 261 (1940)]; G. V. SCHULZ u. A. DINGLINGER [ebenda 157, 136 (1941)].

[2]) Bemerkenswert sind neuere Untersuchungen von POLSON (70), in denen die Anwendbarkeit der Gleichungen von KUHN u. BURGERS (mit gewissen Modifikationen) auf Proteinlösungen nachgewiesen wurde. Allerdings waren die Teilchen nur mäßig langgestreckt.

Bei höheren Konzentrationen nimmt die Viskosität sehr viel stärker als proportional mit der Konzentration zu, was nach STAUDINGER (9, 138) auf gegenseitige Behinderung der gelösten Moleküle zurückzuführen ist (Gellösungen). Es sind viele Versuche zur theoretischen Behandlung dieser Erscheinung gemacht worden[1]), jedoch ist man von einer vollständigen Lösung dieses Problems noch ziemlich weit entfernt. — Interessante Untersuchungen über die Viskosität geschmolzener kettenförmiger Polymerer sind neuerdings von FLORY (147) und JENCKEL (148) unternommen worden.

4. *Reaktionskinetik der Polymerisations- und der Polykondensationsvorgänge.*

Es gibt eine nicht unbeträchtliche Anzahl organischer Verbindungen, die unter geeigneten Bedingungen leicht und unter Freiwerden von Energie in hochmolekulare Verbindungen übergehen. Man kann sagen, daß in der organischen Materie auf Grund der Festigkeit der C—C-Bindung und der Tendenz der Sauerstoffatome, eine Brücke zwischen zwei Kohlenstoffatomen zu bilden, eine gewisse Neigung besteht, im makromolekularen Zustand aufzutreten. Es sind nun zwei grundsätzlich verschiedene Bildungsvorgänge makromolekularer Stoffe zu unterscheiden, die *Polymerisation* und die *Polykondensation*. Bei dem ersterwähnten Reaktionstyp treten ungesättigte Moleküle unter Aufrechterhaltung der Zusammensetzung zu höhermolekularen gesättigten (bzw. gesättigteren) zusammen. Bei der Kondensation verknüpfen sich zwei funktionelle Gruppen unter Austritt eines Stoffes wie H_2O, HCl, NH_3 u. a. (vgl. Tabelle 1, S. 260). Bei Polymerisationen erhält man im allgemeinen sehr viel höhermolekulare Produkte als bei Polykondensationen, was auf Grund der Reaktionskinetik dieser Vorgänge verständlich gemacht werden kann.

a) Polymerisationsreaktionen. Diese sind, wie STAUDINGER und FROST (9, 149) zeigten, Kettenreaktionen. Die Polymerisation geht nun nicht in der Weise vor sich, daß sich schrittweise ein Monomeres nach dem anderen an eine wachsende Kette anlagert, wobei am Ende derselben jeweils eine Doppelbindung bleibt:

$$HC{=}CH_2 \rightarrow H_2C{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}\dot{C}{=}CH_2 \quad \text{usw.},$$

sondern sie ist eine Kettenreaktion, die über instabile Zwischenstufen (Radikale) verläuft. Man hat daher, wie auch bei einer gewöhnlichen Kettenreaktion, 3 Teilreaktionen zu unterscheiden:

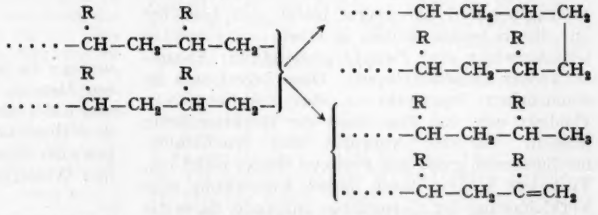
(A) Einen Primärakt, im Verlaufe dessen ein reaktionsfähiges Gebilde entsteht, schematisch etwa folgendermaßen:

$$HC{=}CH_2 \rightarrow -\dot{C}H{-}CH_2- .$$

(B) Einen Wachstumsvorgang, bei dem unter Aufrechterhaltung des reaktionsfähigen Zustandes eine fortgesetzte Anlagerung weiterer Monomerer stattfindet:

$$-\dot{C}H{-}CH_2- \rightarrow -\dot{C}H{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2- \quad \text{usw.}$$

(C) Einen Kettenabbruch, der z. B. nach einem der beiden folgenden Schemata verlaufen kann, durch Kombination zweier Radikale oder durch Wanderung eines H-Atoms (Disproportionierung):



Daß jeweils zwei wachsende Ketten sich gegenseitig abbrechen, konnte durch reaktionskinetische Messungen nachgewiesen werden [G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN (150, 151)].

Über den aktivierten Zustand sind verschiedene Annahmen gemacht worden [BREITENBACH (152), EISTERT (153)]. Kürzlich konnte nachgewiesen werden [G. V. SCHULZ (154)], daß es sich um einen echten Radikalzustand handelt, daß also am Ende der wachsenden Ketten ein unpaares Elektron vorhanden ist. Der Beweis wurde dadurch geführt, daß unter reaktionskinetisch durchsichtigen Bedingungen freie Radikale im flüssigen monomeren Ausgangsprodukt entwickelt wurden, wobei beobachtet wurde, daß hierbei Ketten sowohl angeregt wie abgebrochen werden. Die gemessenen Kettenlängen entsprachen hierbei größenordnungsmäßig denjenigen, die unter entsprechenden Umständen auch bei der thermisch oder durch Peroxyde angeregten Reaktion entstehen.

Die kinetische Untersuchung der Polymerisationsvorgänge ist in mancher Hinsicht einfacher als die von Kettenreaktionen im Gaszustand, da alle von einer Reaktionskette erfaßten Moleküle in einem Makromolekül zusammen bleiben, so daß man durch Molekulargewichtsbestimmungen unmittelbar die Kettenlänge bestimmen kann. So ist es immer leicht, die Geschwindigkeit des Primäraktes v_A auszurechnen, wenn man die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} und den mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}$ kennt, denn es ist

$$v_A = v_{Br}/\overline{P} . \qquad (33)$$

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht (146).

Die Geschwindigkeit des Wachstums v_B und des Abbruchs v_0 stehen wieder mit dem Polymerisationsgrad in der Beziehung

$$v_B/v_0 = P\,. \tag{34}$$

So sind sämtliche Teilreaktionen der Polymerisation leicht zugänglich [vgl. G. V. SCHULZ u. HUSEMANN (155].

Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist die Bestimmung der statistischen Verteilung der Polymerisationsgrade im Reaktionsprodukt (vgl. auch Abschnitt I,4). Ist der Reaktionsmechanismus bekannt, so kann die Verteilung vorausberechnet werden [G. V. SCHULZ (156), SCHULZ u. DINGLINGER (156a)].

Polymerisationsreaktionen können durch zahlreiche Stoffe beschleunigt werden (Peroxyde, Borfluorid, Zinntetrachlorid, Alkalimetalle u. a.), die man allerdings nicht ohne weiteres als Katalysatoren bezeichnen kann, da sie im Reaktionsprodukt enthalten sind [ZIEGLER (157), KÄMMERER (158)]. Besonders ausführlich untersucht ist die Wirkungsweise von Peroxyden. Bei der Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Styrol bildet sich zunächst aus diesen beiden Stoffen in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine Zwischenverbindung (ARRHENIUSscher Zwischenkörper). Diese lagert sich im eigentlichen Primärakt in das reaktionsfähige Produkt um, von dem dann die Reaktionskette ausgeht. In den Abbruch- und Wachstumsmechanismus greift das Peroxyd direkt nicht ein. Trotzdem kommt durch dessen Einwirkung eine Verkleinerung der Kettenlänge zustande, da es die Konzentration der wachsenden Ketten erhöht und somit ihren gegenseitigen Abbruch nach (C) indirekt beschleunigt. Dieses zunächst von G. V. SCHULZ und HUSEMANN (150) aufgestellte Reaktionsschema wurde später von CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL (159) für andere durch Peroxyd hervorgerufene Polymerisation bestätigt. — ZIEGLER (157) zeigte, daß bei der Polymerisation von Butadien durch Alkalimetall letzteres verbraucht wird und jeweils am Ende der Kette sitzt. — Nach einem wieder völlig anderen Mechanismus wirkt, wie WILLIAMS (161) nachwies, das Zinntetrachlorid.

Eine ganze Reihe von Stoffen, von denen das Hydrochinon am bekanntesten ist[1]), wirken als Inhibitoren. Ihre Wirkung besteht darin, daß sie die Reaktionsketten abbrechen [JEU und ALYEA (162)]. Wie neuerdings FOORD (163) sowie KERN und FEUERSTEIN (164) zeigten, werden sie bei dieser Reaktion verbraucht, reagieren also offenbar mit dem reaktionsfähigen Kettenende.

Von großer technischer Bedeutung ist die Polymerisation in wässeriger Emulsion. Ein großer Vorteil hierbei ist die Vermeidung der außerordentlich großen Viskositätserhöhung, die bei der „Blockpolymerisation" auftritt. Ferner kann die sehr beträchtliche Reaktionswärme leichter abgeführt werden. Die Polymerisation scheint hierbei je nach den Bedingungen in den emulgierten Tröpfchen oder in dem echt gelösten Anteil des Monomeren stattzufinden [FIKENTSCHER (165)].

b) Polykondensationsreaktionen. Bei den Polymerisationsvorgängen hängt das Molekulargewicht von rein reaktionskinetischen Bedingungen ab, nämlich dem Geschwindigkeitsverhältnis der Wachstums- zur Abbruchreaktion. Eine Gleichgewichtsbedingung spielt hierbei keine Rolle, da die entstehenden Kettenmoleküle sehr stabil sind, so daß sich die Gleichgewichtslage (bei normalen Temperaturen) bei praktisch unendlich hohen Molekulargewichten befindet. Anders ist es bei den Polykondensationsvorgängen, bei denen das mittlere Molekulargewicht der entstehenden Polymeren durch ein „Kondensationsgleichgewicht" [G V. SCHULZ (55a)] bestimmt wird. Das sei am Beispiel der Bildung eines Polyesters erläutert.

Bekanntlich kommen Veresterungsreaktionen zum Stillstand, wenn sich das durch die folgende Gleichung bestimmte Gleichgewicht eingestellt hat

$$\frac{c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Säure}} \cdot c_{\text{Alkoh.}}} = K\,, \tag{35}$$

wobei c die Konzentrationen, aber auch die absoluten Mengen bedeuten kann. Gehen wir speziell von 1 Mol einer Oxysäure aus und bezeichnen mit p den Bruchteil der nach Einstellung des Gleichgewichts veresterten COOH- (bzw. OH-) Gruppen, den Wassergehalt mit n_w, so ergibt sich aus (35)

$$\frac{p \cdot n_w}{(1-p)^2} = K\,. \tag{36}$$

Hierbei ist angenommen, daß die Gleichgewichtskonstante K vom Polymerisationsgrad unabhängig ist. Da jedes Polyestermolekül (ebenso wie die Ausgangssubstanz) eine Carboxylgruppe trägt, ist der mittlere Polymerisationsgrad umgekehrt proportional der Menge der noch vorhandenen Carboxylgruppen. Es gilt also $\overline{P} = 1/(1-p)$, woraus sich nach Einsetzen in (36)

$$\overline{P}(\overline{P}-1) = K/n_w \tag{37}$$

ergibt. Auflösen der quadratischen Gleichung nach $\overline{P}$ ergibt dann

$$\overline{P} = \frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + 4\frac{K}{n_w}}\right), \tag{38}$$

was bei sehr geringen Wassergehalten noch vereinfacht werden kann:

$$\overline{P} = \sqrt{K/n_w}\,. \tag{39}$$

Man sieht hieraus, daß dem Polymerisationsgrad durch die geringen Wasserspuren, die während der Reaktion nicht entfernt werden, eine obere Grenze gesetzt ist, wobei es sich ungünstig auswirkt, daß n_w unter der Wurzel steht. Erniedrigt man z. B. den Wassergehalt auf $^1/_{100}$, so steigt der mittlere Polymerisationsgrad nur auf das 10fache.

Von FLORY (166) wurde durch reaktionskinetische Messungen die Frage untersucht, ob die

[1]) BREITENBACH (160) zeigte, daß nicht das Hydrochinon, sondern das sich aus diesem leicht bildende Chinon den Kettenabbruch bewirkt.

Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen (—COOH und —OH) von der Länge der Ketten abhängt, in die sie eingebaut sind. Er kam zu dem wichtigen Ergebnis, daß die Kettenlänge keinen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Endgruppen besitzt, wodurch eine wesentliche Voraussetzung für die Gleichungen (38) und (39) sichergestellt ist. Die Polykondensation ist übrigens eine Reaktion 3. und nicht 2. Ordnung, wie man annehmen könnte, da die Wasserstoffionen der Carboxylgruppen als Katalysatoren wirken.

Ebenso wie bei der Polymerisation entstehen bei der Polykondensation stark polymolekulare Produkte, deren Verteilungen nach den Rechnungen von FLORY (167) und G. V. SCHULZ (165) denen von Polymerisaten sehr ähnlich sind (vgl. Fig. 2).

Bemerkenswert ist, daß sehr viele Naturprodukte, die man als Polykondensate auffassen muß, molekular einheitlich sind und ferner sehr hohe Molekulargewichte haben, obgleich sich ihre Bildung in wässerigem Medium abspielt. Bei ihrer Entstehung muß also durch irgendwelche Vorgänge die Einstellung des Kondensationsgleichgewichtes umgangen werden. Das könnte z. B. dadurch geschehen, daß die reagierenden Gruppen gegen den Angriff des Wassers blockiert werden (vielleicht spielt bei der Bildung der Polysaccharide die Phosphorsäure diese Rolle). Auch wäre es möglich, daß das Polymere nicht aus dem Monomeren unmittelbar, sondern aus einem bereits abgewandelten Vorprodukt (etwa dem Anhydrid) entsteht.

(Schluß folgt.)

Literaturzitate.

(96 M DUNKEL, Z. physik. Chem. A **138**, 42 (1928). — (97) N. J. BRÖNSTEDT, Z. physik. Chem. A, Bodenstein-Festband **1931**, 257. — (98) E. JENCKEL, Z. Elektrochem. **43**, 796 (1937); **45**, 202 (1938). — (99) E. JENCKEL u. K. ÜBERREITER, Z. physik. Chem. A **182**, 361 (1938). — (100) P. A. THIESSEN u. W. WITTSTADT, Z. physik. Chem. B **41**, 33 (1938). — (101) W. KUHN, Z. physik. Chem. B **42**, 1 (1939) — Angew. Chem. **52**, 289 (1939). — (102) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. A **179**, 321 (1937). — (102a) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **180**, 1 (1937). — (103) J. OKAMURA, Kolloid-Z. **65**, 175 (1933). — (104) LIEPATOW u. PREOBRAGENSKAJA, Kolloid-Z. **68**, 324 (1934). — (105) G. V. SCHULZ u. B. JIRGENSONS, Z. physik. Chem. B **46**, 105 (1940). — (106) E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **157**, Staudinger-Festheft. — (107) H. STAUDINGER u. W. HEUER, Z. physik. Chem. A **171**, 129 (1934). — (108) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. B **46**, 137 (1940); **47**, 155 (1940). — (109) G. V. SCHULZ u. E. NORDT, J. prakt. Chem. **155**, 115 (1940). — (110) E. H. LOVELL u. H. HIBBERT, J. amer. chem. Soc. **61**, 1916 (1931). — (111) H. STAUDINGER u. H. WARTH, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940). — (112) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. A **176**, 317 (1936). — (113) S. R. CARTER u. B. R. RECORD, J. chem. Soc. (Lond.) **1939**, 661. — (114) WO. PAULI u. P. FENT, Kolloid-Z. **67**, 288 (1934). — (115) H. STAUDINGER u. G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 (1935). — (116) H. H. WEBER u. R. STÖWER, Biochem. Z. **295**, 269 (1933). — (117) E. BECKMANN, Z. physik. Chem. **2**, 720 (1888). — (118) WO. OSTWALD, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929). — (119) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. A **184**, 1 (1939). — (120) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **45**, 652 (1939). — (120a) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **42**, 753 (1936). — (121) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. B **45**, 110 (1939). — (122) E. POSNJAK, Kolloid-Beih. **3**, 417 (1912). — (123) R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. Elektrochem. **36**, 309 (1930). — (114) J. R. KATZ, Kolloid-Beih. **9**, 165 (1917). — (125) O. KRATKY u. A. MUSIL, Z. Elektrochem. **43**, 326 (1937). — (126) ÖHOLM, Z. physik. Chem. B **50**, 309 (1905). — (127) A. TISELIUS u. K. GROSS, Kolloid-Z. **66**, 11 (1934). — (128) R. O. HERZOG, Z. Elektrochem. **16**, 1003 (1910). — (129) R. O. HERZOG, ILLIG u. H. KUDAR, Z. physik. Chem. A **167**, 344 (1933). — (130) R. O. HERZOG u. H. KUDAR, Z. physik. Chem. A **167**, 329 (1934). — (131) J. SAKURADA u. M. TANIGUCHI, J. Soc. chem. Ind. jap. **38**, Nr 12 (1935). — (132) G. S. ADAIR u. M. E. ADAIR, Proc. roy. Soc. (Lond.) **120**, 422 (1936). — (132a) R. SIGNER u. H. GROSS, Helvet. chim. Acta **17**, 59 (1934). — (133) R. SIGNER u. P. v. TAVEL, Helvet. chim. Acta **21**, 535 (1938). — (134) E. ROTHLIN, Biochem. Z. **98**, 34 (1919). — (135) H. FREUNDLICH, H. NEUKIRCHER u. H. ZOCHER, Kolloid-Z. **38**, 43 (1925). — (136) WO. OSTWALD, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925); **47**, 176 (1929). — (137) H. KROEPELIN, Z. physik. Chem. A **149**, 291 (1930) — Kolloid-Z. **47**, 294 (1929). — (138) H. STAUDINGER u. H. MACHEMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2921 (1929). — (138a) H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940. — (139) R. SIGNER u. H. GROSS, Z. physik. Chem. A **165**, 161 (1933). — R. SIGNER, Z. physik. Chem. A **150**, 257 (1930). — (140) P. BOEDER, Z. Physik **75**, 258 (1932). — (141) W. KUHN, Z. physik. Chem. A **161**, 1 (1932) — Kolloid-Z. **62**, 269 (1933). — (142) H. UMSTÄTTER, Kolloid-Z. **70**, 174 (1935). — (142a) W. PHILIPPOFF, Kolloid. Z. **75**, 142, 155 (1936); Angew. Chem. **49**, 859 (1936). — (143) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937). — (144) I. M. BURGERS, Secd. Report Plast. a. Viskosity 1938. — (145) H. STAUDINGER u. F. REINEKE, Ber. dt. chem. Ges. **71**, 2525 (1938). — (146) Zus. Ber. hierüber bei H. L. BREDÉE u. J. DE BORYS, Kolloid-Z. **79**, 32, 43 (1937). — (147) P. J. FLORY, J. amer. chem. Soc. **62**, 1057 (1940). — (148) E. JENCKEL, Z. physik. Chem. (1940). — (149) H. STAUDINGER u. W. FROST, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 (1935). — (150) G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. B **39**, 246 (1938). — (151) G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. B **43**, 385 (1939). — (152) J. W. BREITENBACH, Mh. Chem. **71**, 275 (1938). — (153) B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart 1938. — (154) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **47**, 265 (1941). — (155) G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. B **34**, 187 (1936); **36**, 184 (1937). — (156) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. B **30**, 379 (1935). — (156a) G. V. SCHULZ u. A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43**, 47 (1939). — (157) K. ZIEGLER, F. DERSCH u. H. WOLLTHAN, Liebigs Ann. **511**, 13 (1934). — K. ZIEGLER u. L. JAKOB, Liebigs Ann. **511**, 45 (1934). — (158) W. KERN u. H. KÄMMERER, unveröff. Vers — (159) CUTHBERTSON, GEE u. RIDEAL, Proc. roy. Soc. (Lond.) A **170**, 300 (1939). — (160) J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER u. K. HOREISCHY, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1438 (1938). — (161) G. WILLIAMS, J. chem. Soc. **1938**, 246, 1046. — (162) K. K. JEU u. H. N. ALYEA, J. amer. chem. Soc. **55**, 575 (1933). — (163) FOORD, J. chem. Soc. **1940**, 48. — (164) W. KERN u. K. FEUERSTEIN, J. prakt. Chem. **158**, 186 (1941). — (165) H. FIKENTSCHER, Ber. üb. d. Reichsarbeitstagung d. dt. Chem. **1938**, 166. — (166) P. J. FLORY, J. amer. chem. Soc. **61**, 3334 (1939). — (167) P. J. FLORY, J. amer. chem. Soc. **58**, 1877 (1936).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Kernzertrümmerungen und schwere Teilchen in der kosmischen Strahlung.

Es hat sich in mehreren Untersuchungen gezeigt, daß die Häufigkeit der Kernzertrümmerungen[1]) mit wachsender Seehöhe nahezu ebenso rasch ansteigt wie die der Protoneneinfachbahnen[2]) und die der Neutronen[3]). Wenn man nun bedenkt, daß bei den Stoß- und Verdampfungsprozessen an den Atomkernen beide Teilchensorten tatsächlich emittiert werden, so liegt es nahe, das Auftreten der einzelnen schweren Partikel auf die Kernzertrümmerungen zurückzuführen. Der gleichlaufende Gang der Intensitäten für die verschiedenen Erscheinungsgruppen wird damit unmittelbar erklärt, da man ja weiß, daß die Zertrümmerungsprotonen mittlere Reichweiten von nur 1—2 m Luft besitzen, während die freien Weglängen der emittierten schnellen Neutronen 300 bis 400 m betragen.

Mit der von WAMBACHER[1]) beobachteten Energieverteilung der Zertrümmerungsprotonen bei den Sternen mit mehr als 2 Teilchen läßt sich unter Berücksichtigung des Bremsverlustes das auf die Einheitsfläche auftreffende Energiespektrum der Protoneneinfachbahnen berechnen. In Fig. 1 ist die so gewonnene Kurve eingezeichnet und mit der gemessenen verglichen. Es zeigt sich dabei, daß im Gebiet großer Energien $E > 25$ MeV beide Kurven zueinander passen. Die Abweichungen im Bereich kleinerer Energien müssen auf die in den Untersuchungen nicht berücksichtigten „Einser"-Zertrümmerungen und die nur teilweise erfaßten „Zweier"-Sterne zurückgeführt werden. Aus dem Verhältnis der schraffierten zur unschraffierten Fläche in Fig. 1 kann man schließen, daß die vernachlässigten Prozesse etwa das Dreifache der Gesamtzahl der Zertrümmerungen mit höheren Teilchenzahlen ausmachen.

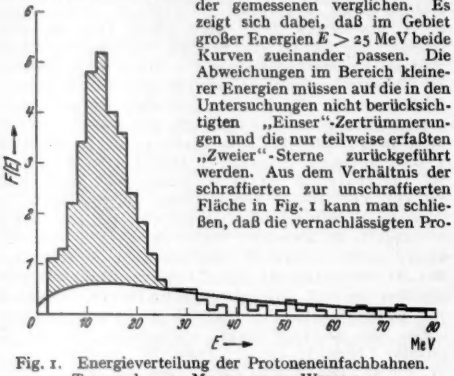


Fig. 1. Energieverteilung der Protoneneinfachbahnen. Treppenkurve: Messungen v. WIDHALM. Glatte Kurve: Theoretische Verteilung.

Sei N_p die Zahl der Protonen pro Quadratzentimeter und Tag und n die Zahl der Zertrümmerungssterne pro Kubikzentimeter Luft und Tag, dann folgt aus den Rechnungen durch Integration über die Kurve der Fig. 1: $N_p/n = 230$ cm. Andererseits kann man die beobachteten Teilchenzahlen von SCHOPPER[4]) und WIDHALM[3]) direkt zur Bestimmung des Verhältnisses N/n heranziehen und erhält:

$$N_p/n = \begin{cases} 500 \text{ nach WIDHALM,} \\ 90 \text{ nach SCHOPPER.} \end{cases}$$

Ganz analog läßt sich für die *schnellen* Neutronen herleiten: $N_n/n \approx 3{,}6 \cdot 10^4$ cm, während man den Messungen von SCHOPPER über die Häufigkeit von schnellen Rückstoßprotonen hinter 1 mm Paraffin in 3450 m Seehöhe entnimmt: $N_n/n \approx 4 \cdot 10^4$ cm.

Die gute Übereinstimmung der berechneten Zahlwerte mit den beobachteten für beide Teilchensorten ist wohl teilweise Zufall. Immerhin wird man aus dem Vergleich der verschiedenen Ergebnisse schließen, daß die gemessenen Protonen- und Neutronenhäufigkeiten für die energiereichen Teilchen jedenfalls in der unteren Atmosphäre als eine Folge der Kernzertrümmerungen zu betrachten sind, und einfache Abschätzungen zeigen auch, daß die Intensitäten der langsamen Neutronen Werte besitzen, wie man sie nach den Rechnungen von BETHE, KORFF und PLACZEK[5]) unter Berücksichtigung des Verlangsamungsprozesses erwartet.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Annalen der Physik.

Leipzig, Institut für theoretische Physik, den 7. April 1941. ERICH BAGGE.

[1]) H. WAMBACHER u. G. STETTER, Physik. Z. 40, 702 (1939) — H. WAMBACHER, Wien. Ber. 149 (1940).
[2]) A. WIDHALM, Z. Physik 115 (1940).
[3]) E. FÜNFER, Z. Physik 111, 351 (1938).
[4]) E. SCHOPPER, Naturwiss. 25, 557 (1937).
[5]) H. A. BETHE, S. A. KORFF u. G. PLACZEK, Physic. Rev. 57, 573 (1940).

Quantitative Bestimmungen der Permeabilität der Hefezellen für Phosphat.

Im Anschluß an die im hiesigen Institut ausgeführten Versuche[1, 2]), durch Atmungs- und Gärungsmessungen Schlüsse auf die Permeabilität bei frischer und verarmter Preßhefe zu ziehen, wurden analytische Bestimmungen gemacht, um eingedrungenes Phosphat durch direkte Messungen in der Außenlösung zu bestimmen, von welchen hier in Kürze einige Resultate mitgeteilt werden sollen.

Die Resultate dürften insofern von Interesse sein, als laut vorliegenden Literaturangaben[3,4]) anorganisches Phosphat nicht in ruhende Hefezellen eindringen sollte, wogegen ich unter Umständen ein ziemlich kräftiges Eindringen feststellen konnte. Eine Erklärung wäre, daß meine Versuche mit Oberhefe ausgeführt worden sind, während die Angaben von MACFARLANE sich auf Unterhefe beziehen.

Die Phosphatbestimmungen wurden kolorimetrisch nach der von TEORELL[5]) modifizierten Methode von FISKE und SUBBAROW ausgeführt. Es wurde hauptsächlich Bäckerhefe aus der schwedischen Hefefabrik Rotebro verwendet. Die Hefesuspensionen wurden aus 1,5 g Hefe in 5 ml Lösung eines Gemisches von sek. Natriumphosphat und prim. Kaliumphosphat in solchen Verhältnissen hergestellt, daß die gewünschten Phosphatkonzentrationen und p_H erreicht wurden. Die Suspensionen wurden im Wasserbade bei 25° verschiedene Zeiten — bis 90 Minuten — geschüttelt.

Es hat sich bei den Versuchen gezeigt, daß anorganisches Phosphat tatsächlich immer in frische Hefe eindringt. Bei Hefe, die durch 18stündiges Schütteln mit Wasser verarmt worden ist, dringt Phosphat langsamer und bei niedrigen Phosphatkonzentrationen — etwa unter $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M — überhaupt nicht in meßbaren Mengen ein. Durch 3stündiges Schütteln mit Glucose vor dem Versuche wird aber verarmte Hefe teilweise wieder aufnahmefähig.

Das Eindringen von Phosphat hat sich insofern als unabhängig von der Konzentration gezeigt, als z. B. bei Konzentrationen von 1,5 bis $5{,}15 \cdot 10^{-2}$ M durchschnittlich 20 bis 22 % von der Außenlösung verschwinden. Aus diesem Umstand müßte man den Schluß ziehen, es handle sich in der Hauptsache um eine Diffusion. Wenn man aber die Hefe in gebräuchlicher Weise auf Orthophosphat untersucht und die gefundenen Mengen sogar auf das ganze Zellwasser (73 % des Hefegewichtes) berechnet, so bekommt man Konzentrationen von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ M. Es handelt sich folglich um ein Eindringen gegen das Konzentrationsgefälle.

Bei anaerob gezüchteter Anstellhefe tritt dieses Verhalten noch deutlicher hervor. Diese Hefe zeigt bei der Analyse bis 5mal so viel Orthophosphat wie die frische Preßhefe. nimmt aber trotzdem ebensoviel Phosphat aus der Lösung auf wie diese. Die Arbeiten werden noch fortgesetzt, um weiteres Material zu sammeln, bevor eine Erklärung gegeben werden kann.

Verarmte Hefe enthält ebenso im allgemeinen mehr Orthophosphat als frische Preßhefe — etwa 10 % mehr —, aber in Anbetracht des oben Angeführten kann die Ursache dafür kaum darin gesehen werden, daß in verarmte Hefe weniger eindringt als in frische [vgl. auch LYNEN[6])].

Versuche wurden vorläufig nur bei p_H 5,28 und 6,8 gemacht. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei dem niedrigen p_H das Eindringen in frische Hefe bedeutend — 3mal und mehr — stärker ist als bei dem höheren. Bei verarmter Hefe dagegen ist der Unterschied viel geringer, aber der Umstand, daß Phosphat in niedriger Konzentration überhaupt nicht eindringt, bleibt bei verschiedenen p_H bestehen.

Die Anwesenheit von Glucose scheint bei frischer Hefe keinen Einfluß auf die Permeabilität für Phosphat auszuüben.

Im Vergleich mit den früher berichteten Ergebnissen[7]) von den Untersuchungen über das Eindringen von Fluorid in frische und verarmte Hefe, wobei die letztere permeabler ist als die erstere, verhält sich Phosphat also wesentlich anders. Dagegen weist Phosphat in gewisser Hinsicht ein ähnliches Verhalten wie Brenztraubensäure auf[8]).

Stockholm (Schweden), Wenner Grens-Institut für experimentelle Biologie der Universität, den 15. April 1941.
M. Malm.

[1]) J. Runnström u. E. Sperber, Biochem. Z. 298 (1938).
[2]) J. Runnström, E. Sperber u. Eva Karlsson, Ark. kemi jmineralogi och geologi, 13, Nr 10.
[3]) G. Hevesy, K. Linderström-Lang, N. Nielsen, Nature (Lond.) 140, 725 (1937).
[4]) M. Macfarlane, Biochemic. J. 33, Nr 4 (1939).
[5]) T. Teorell, Biochem. Z. 230, 1 (1931).
[6]) F. Lynen, Liebigs Annalen A. 546.
[7]) M. Malm, Naturwiss. 1940, H. 46.

Nebenniere und alkalische Phosphatase.

Durch die Forschungen von Verzar und Mitarbeitern ist die Bedeutung der Nebennierenrinde für die in den verschiedenen Organen stattfindenden Phosphorylierungen erkannt worden. Die nach Exstirpation der Nebennieren auftretenden charakteristischen Störungen der Resorptionsvorgänge (Fehlen der Fettresorption und der „selektiven" Glucoseresorption) werden damit erklärt, daß im Darmepithel die Bildung von Phosphorsäureestern in einer noch nicht geklärten Weise gehemmt ist. Diese Störungen werden durch die Zufuhr von Nebennierenrindenhormon behoben.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Frage einer direkten oder indirekten Beteiligung der Phosphatasen an den Phosphorylierungsprozessen. In einem anderen Zusammenhang[1]) wurde schon darauf hingewiesen, daß die Placenta, die Niere und der Dünndarm besonders phosphatasereich sind; es sind das gerade diejenigen Organe, in denen sich die Stoffaustauschvorgänge vollziehen. Es liegt daher nahe, an einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen zu denken. Die Mitwirkung der Phosphatase an den mit Phosphorylierung einhergehenden Stoffaustauschprozessen könnte entweder in einer Veresterung der resorbierbaren Stoffe mit Phosphorsäure bestehen (durch Verschiebung des Gleichgewichtes der in vitro als Hydrolyse verlaufenden enzymatischen Reaktion) oder in einer Spaltung der auf irgendeinem anderen Wege gebildeten Phosphorsäureester bei ihrem Übertritt aus der Zelle ins Blut.

Um diesem Problem näher zu kommen, untersuchten wir das Verhalten der Phosphatase nach Exstirpation der Nebennieren. Orientierende Versuche an der sauren Muskelphosphatase[2]) zeitigten negative Resultate, sollen aber nachgeprüft werden. Dagegen waren die Ergebnisse besser, als wir die Untersuchung auch auf die alkalische Phosphatase des Darmes und der Niere ausdehnten. Bei 10 Meerschweinchen, denen die Nebennieren operativ entfernt worden waren und die nach einigen Tagen unter dem charakteristischen Bild einer Nebenniereninsuffizienz zugrunde gingen, stellten wir eine eindeutige, zum Teil sehr starke Abnahme der Phosphataseaktivität im Dünndarm und in der Niere fest. Wir führen diese Erscheinung auf den Ausfall der Nebennierenrinde zurück; Kontrollversuche mit Zuführung von Eucorton sind im Gang.

Die Abnahme der alkalischen Phosphatase nach Entfernung der Nebennieren legt den Gedanken einer Beteiligung der Sterine der Nebennierenrinde am Aufbau des Enzymmoleküls nahe.

Die ausführliche Veröffentlichung unserer Versuche erfolgt in Hoppe-Seylers Z.

Heidelberg, Chemische Abteilung des physiologischen Institutes der Universität, den 25. April 1941.
Waldemar Kutscher. Helmut Wüst.

[1]) W. Kutscher, G. Veith u. W. Sarreither, Hoppe-Seylers Z. 251, 129 (1938).
[2]) Cl. Knoevenagel, Biochem. Z. 305, 337 (1940).

Über orientierte Aufwachsungen von Phenolen auf verschiedenen Mineralarten.

Es sind bisher nur wenige Fälle von orientierten Aufwachsungen organischer Verbindungen auf Kristallarten anorganischer Natur bekannt geworden. L. Royer[1]) beobachtete die orientierte Verwachsung von β-Hydrochinon mit Calcit und $NaNO_3$ sowie von Thioharnstoff mit Zinkblende. W. C. Bunn[2]) gelang es, Harnstoff auf NaCl, NH_4Cl und NH_4Br zur orientierten Aufwachsung zu bringen. In allen vorerwähnten Fällen läßt sich die orientierte Aufwachsung in kristallstruktureller Beziehung darauf zurückführen, daß in den Verwachsungsflächen Netzebenen vorliegen, die im Bau und in den Dimensionen analog sind. Eine solche Analogie dürfte auch bei der vom Verfasser[3]) gefundenen orientierten Aufwachsung von p,p'-Dioxydiphenyl auf Calcit und $NaNO_3$ anzunehmen sein.

Bei der orientierten Aufwachsung von β-Hydrochinon auf Calcit, die nach dem Gesetz

$$(10\bar{1}0)_H // (100)_C,\ [0001]_H // [100\hat{}111]_C$$

erfolgt, betragen die „Toleranzwerte" $\Delta d_1 = 0{,}7\,\%$ und $\Delta d_2 = 11{,}2\,\%$. Royer betont, daß auf den anderen Carbonaten der Kalkspatreihe wegen der größeren Abweichung der Gitterkonstanten eine regelmäßige Aufwachsung von Hydrochinon nicht stattfindet, und weist noch besonders darauf hin, daß von den drei Modifikationen des Hydrochinons nur die aus Methanol anfallende β-Modifikation auf Calcit und Natriumnitrat orientiert aufwächst.

Der Verfasser konnte nun feststellen, daß Hydrochinon aus Lösungsmitteln, die eine bedeutend niedrigere Dielektrizitätskonstante als Methanol ($\varepsilon = 32$) aufweisen, wie z. B. aus Benzol ($\varepsilon = 2{,}82$) außer auf (100) von Calcit und $NaNO_3$ auch auf (100) von Dolomit, Eisenspat, Manganspat, Magnesit und Zinkspat orientiert aufwächst. Pulveraufnahmen zeigten, daß das Hydrochinon in den vorerwähnten Fällen sich in der α-Form abscheidet. Die Verwachsung dieser Form erfolgt in der gleichen Weise wie die des β-Hydrochinons. Auch bei diesen orientierten Aufwachsungen liegen in den Verwachsungsflächen Netzebenen vor, die im Bau und in den Dimensionen analog sind. Für das Paar α-Hydrochinon-Calcit beträgt $\Delta d_1 = 9{,}3\,\%$ und $\Delta d_2 = 12{,}9\,\%$ und für das Paar α-Hydrochinon-Magnesit $\Delta d_1 = 2{,}2\,\%$ und $\Delta d_2 = 21{,}4\,\%$. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befund von C. A. Sloat und A. W. C. Menzies[4]), die bei der Untersuchung von regelmäßigen Verwachsungen anorganischer Kristallarten feststellten, daß der Toleranzbereich mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt.

Aus Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante konnte α-Hydrochinon ferner auf (001) von Schwerspat sowie von Muskowit zur regelmäßigen Aufwachsung gebracht werden. Schließlich gelang es auch, zwei einwertige Phenole, nämlich p-Oxydiphenyl und 3-Oxypyren auf (100) von Calcit aus Lösungsmitteln der genannten Art zur regelmäßigen Aufwachsung zu bringen.

Trotz des Vorliegens einer zweidimensionalen Strukturanalogie innerhalb der für die regelmäßige Verwachsung von Phenolen mit Carbonaten der Kalkspatreihe ermittelten Toleranzgrenze war hingegen mit dem ebenfalls phenolische Hydroxylgruppen führenden Naphthazarin auf Dolomit und Magnesit keine regelmäßige Aufwachsung zu erzielen. Im Naphthazarin befinden sich die Wasserstoffe der phenolischen Hydroxylgruppen in „Scherenbindung" mit den Sauerstoffen der Carbonylgruppen des chinoiden Kerns. Eine innermolekulare Bildung von Wasserstoffbrücken hat aber im allgemeinen den Vorrang vor der Assoziation mit anderen Molekülen[5]), so daß das negative Ergebnis des Aufwachsungsversuchs mit Naphthazarin gegenüber dem positiven Ergebnis mit anderen Phenolen die Annahme nahelegt, daß die regelmäßigen Aufwachsungen von Phenolen mit Kristallgittern der erwähnten Art die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff der phenolischen Hydroxylgruppe und dem Sauerstoff des Trägergitters zur Voraussetzung haben.

Negativ verliefen trotz des Vorliegens einer zweidimensionalen Strukturanalogie innerhalb der erwähnten Toleranzgrenze auch Aufwachsungsversuche mit *d*-Glukose und Bernsteinsäure auf (100) von Calcit. Diese negativen Ergebnisse mit einer alkoholische Hydroxylgruppen führenden Verbindung (Glukose) und einer Verbindung mit stark sauren Hydroxylgruppen (Bernsteinsäure) im Gegensatz zu den positiven Ergebnissen mit Phenolen erinnern an Beobachtungen über die Abhängigkeit der Wasserstoffbrückenbildung von der Acidität der Hydroxylverbindungen. So fand H. Meerwein[6]), daß bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylverbindungen und Äthern die Art der gegenseitigen Beziehung von der Acidität der Hydroxylverbindungen ab-

hängt. Während zwischen Phenol bzw. Kresol und Dimethyläther stabile Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, vermag Methanol mit seiner alkoholischen Hydroxylgruppe und *p*-Nitrophenol mit seiner Hydroxylgruppe, die eine höhere Acidität aufweist als die der Phenole bzw. Kresole, keine definierte Beziehung zum Dimethyläther einzugehen. Danach dürfte auch das Verhalten der *d*-Glukose und der Bernsteinsäure im Aufwachsungsversuch dafür sprechen, daß die regelmäßige Aufwachsung von Hydroxylgruppen führenden organischen Verbindungen auf Gittern der erwähnten Art an die Ausbildung von Wasserstoffbrücken gebunden ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch die eine phenolische Hydroxylgruppe und eine Carboxylgruppe führende Salicylsäure trotz des Vorliegens der kristallstrukturellen Voraussetzungen keine regelmäßige Aufwachsung auf (100) von Eisenspat liefert. Die Erklärung für dieses negative Ergebnis im vorerwähnten Sinne erscheint ohne weiteres gegeben, wenn man berücksichtigt, daß in der Salicylsäure der Wasserstoff der phenolischen Hydroxylgruppe in Scherenbindung vorliegt, während das der Carboxylgruppe angehörende Hydroxyl stark saurer Natur ist.

Eine ausführliche Mitteilung wird an anderer Stelle erfolgen.

Krefeld, den 28. April 1941. J. Willems.

---

[1]) L. Rover, C. r. Acad. Sci. Paris **196**, 282—284 (1933).
[2]) C. W. Bunn, Proc. roy. Soc. Lond. **141**, 567—593 (1933).
[3]) J. Willems, Z. Krist. **100**, 272 (1938).
[4]) C. A. Sloat u. A. W. C. Menzies, J. physic. Chem. **35**, 2005—2021 (1931).
[5]) B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge Heft 40. Stuttgart 1938, S. 168.
[6]) Nach einem Vortrag von H. Meerwein, zit. in B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, S. 167.

Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff der Formel Ga_2H_6 und sein Tetramethylderivat.

Galliumtrimethyl und Wasserstoff bilden in der elektrischen Glimmentladung eine Verbindung der Formel $Ga_2H_3R_4$, die als Tetramethylderivat eines Galliumwasserstoffs der Formel Ga_2H_6 („Digallan") aufzufassen ist. Sie stellt eine farblose, hochviskose, luft-, feuchtigkeits- und fettempfindliche Flüssigkeit von der 0^0-Tension 0,5 mm dar, welche glasig erstarrt, die unsymmetrische Konstitutionsformel

$$GaH_2R \cdot GaR_2$$

besitzt und oberhalb 130° — vor Erreichen des Siedepunktes (172°) — in Galliumtrimethyl, Gallium und Wasserstoff zerfällt. Die Zersetzung verläuft dabei im einzelnen so, daß sich das durch Dissoziation des Tetramethyl-digallans gemäß (1) gebildete GaH_2R unter Bildung von Galliumtrimethyl GaR_3 und von Galliumwasserstoff Ga_2H_6 disproportioniert (2), welcher oberhalb 130° in Gallium und Wasserstoff zerfällt (3):

$$GaH_2R \cdot GaR_2 \rightleftarrows GaH_2R + GaR_3 \quad (1)$$

$$3GaH_2R \rightleftarrows Ga_2H_6 + GaR_3 \quad (2)$$

$$Ga_2H_6 \rightarrow 2Ga + 3H_2 \quad (3)$$

$$3Ga_2H_2R_4 \xrightarrow{>130^\circ} 4GaR_3 + 2Ga + 3H_2.$$

Eine Darstellung des Galliumwasserstoffs Ga_2H_6 ist auf diesem Wege nicht möglich, da das Dissoziationsgleichgewicht (1) selbst bei den Temperaturen, bei denen das durch Disproportionierung gemäß (2) entstandene Digallan bereits nach (3) zerfällt, noch ganz auf der Seite des Tetramethyldigallans liegt.

Dagegen gelingt es, durch Zugabe von Triäthylamin das an den Gleichgewichten (1) und (2) beteiligte Galliumtrimethyl in Form der farblosen, kristallisierten, beständigen Additionsverbindung $GaR_3 \cdot NR'_3$ (Smp. 96,0°, Sdp. 177°, 0^0-Tension 0,04 mm) abzufangen und so diese Gleichgewichte schon bei Zimmertemperatur — bei welcher Ga_2H_6 beständig ist — ganz nach rechts zu verschieben:

$$GaH_2R \cdot GaR_2 + NR'_3 \rightarrow GaH_2R + GaR_3 \cdot NR'_3 \quad (4)$$

$$3GaH_2R + NR'_3 \rightarrow Ga_2H_6 + GaR_3 \cdot NR'_3 \quad (5)$$

$$3Ga_2H_2R_4 + 4NR'_3 \xrightarrow[\text{temperatur}]{\text{Zimmer-}} 4GaR_3 \cdot NR'_3 + Ga_2H_6.$$

Auf diese Weise konnte der Galliumwasserstoff Ga_2H_6 unzersetzt isoliert werden. Er stellt eine leichtbewegliche, farblose, bis 130° beständige Flüssigkeit von der 0^0-Tension 2,5 mm dar, welche bei —21,4° erstarrt, bei 139° siedet und oberhalb 130° verhältnismäßig rasch gemäß (3) in Gallium und Wasserstoff zerfällt. —

Entsprechende Untersuchungen beim Aluminium stehen vor dem Abschluß. Untersuchungen über die Existenz eines flüchtigen Indium- und Thalliumwasserstoffs sind in Bearbeitung. Wir bitten, uns das Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.

München, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, den 30. April 1941.

E. Wiberg. Th. Johannsen.

Besprechung.

SCHUPPE, HANS, **Physik der Leibesübungen.** Eine Grundlegung. Stuttgart: Ferdinand Enke 1941. VII, 242 S. u. 270 Abbild. 16,5 cm × 25 cm. Preis geb. RM 15.80, brosch. RM 14.—.

Diese Physik der Leibesübungen ist in Wirklichkeit eine Mechanik aller Sportbetätigungen, soweit sie auf der menschlichen Muskelkraft beruhen. Von der Darstellung ausgeschlossen sind daher Fahrsport, Reitsport usw. Da alle Auseinandersetzungen ersichtlich auf Selbstbeobachtung und eigenen Sporterfahrungen des Verf. fußen, ist die Lektüre des Buches lehrreich und anregend. Als Leser sind vor allem Sportlehrer gedacht. Alles ist elementar und verständlich dargestellt. 270 zweckmäßig schematisierte Figuren erläutern den Text.

Ein erster Teil behandelt die wichtigsten Lehren der Mechanik, die zum Verständnis der Leibesübungen unerläßlich sind: den Schwerpunkt und seine Wanderung im Körper bei Bewegung der Gliedmaßen; Erhaltung der Bewegungsgröße und ihres Momentes, am Drehschemel erläutert; ein weniges über Kreiselwirkung. Die Fliehkraft wird, wie so oft in populären Darstellungen, etwas knapp und oberflächlich als Gegenwirkung zur Zentripetalkraft eingeführt; der Magnus-Effekt bei seitlich angestoßenen Bällen wird angedeutet.

Der zweite Hauptteil gliedert sich in die einzelnen Sportarten: Geräteturnen, Lauf, Sprung, Wurf und Stoß, Wintersport (Ski- und Eislauf), Wassersport. Das vorletzte Kapitel ist ein Loblied auf das Zweirad, das letzte handelt vom „Fliegen aus eigener Kraft".

Sehen wir uns beispielshalber die „Grund- und Hauptübungen des Recks, Schwungstemme und Kippe" in Kapitel 14 etwas näher an. Die Hebung des Körperschwerpunktes über die Reckstange erfolgt bei der Schwungstemme in einer eigenartigen Schlinge nach Fig. 91, teils mit kleinem Trägheitsmoment und schneller Pendelschwingung, teils mit großem Trägheitsmoment bei gestrecktem Körper und langsamer Pendelschwingung. Bei der Kippe wird die Endlage über dem Reck in 3 Absätzen erreicht, durch Heranziehen der Beine an den Rumpf, energisches Strecken derselben nach vorn, das einen Rückstoß des Körpers nach hinten bewirkt, und Ausschwingen in die Stützlage.

Das Wort „Flächensatz" (bekanntlich identisch mit Erhaltung des Momentes der Bewegungsgröße) kommt hier nicht vor. Verf. zieht es im Interesse der elementaren Darstellung vor, statt dessen von der Lage und Bewegung des Schwerpunktes bei wechselndem Trägheitsmoment des Körpers zu sprechen. Dabei sei noch bemerkt, daß das Wort „Schwerpunkt" (centre of gravity) bei dynamischen Fragen eigentlich ungeeignet ist und besser durch das Wort „Trägheitsmittelpunkt" (centre of inertia) ersetzt würde.

A. Sommerfeld, München.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süpfert, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.

Handbuch der Astrophysik

Herausgegeben von

G. Eberhard A. Kohlschütter H. Ludendorff

Zuletzt erschien: **Band VII**

Ergänzungsband

Berücksichtigend die Literatur bis Ende 1934
nebst einem Generalregister des Gesamtwerkes

Mit 110 Abbildungen. IX, 755 Seiten. 1936. RM 126.—; gebunden RM 129.—

Inhaltsübersicht:

Band I: Kap. 3. Spektroskopie. Von K. W. Meissner-Frankfurt a. M. — Kap. 5. Apparate und Methoden zur Messung der Gesamtstrahlung der Himmelskörper. Von W. E. Bernheimer-Wien. — **Band II:** Kap. 1. Theoretische Photometrie. Von E. Schoenberg-Breslau. — Kap. 2. Spektralphotometrie. Von H. Brück-Potsdam. — Kap. 3. Kolorimetrie. Von H. von Klüber-Potsdam. — Kap. 4. Lichtelektrische Photometrie. Von H. Rosenberg-Kiel. — Kap. 5. Photographische Photometrie. Von G. Eberhard-Potsdam. — Kap. 6. Visuelle Photometrie. Von W. Hassenstein-Potsdam. — **Band III:** Kap. 2 und 8. Thermodynamik der Sterne und Pulsationstheorie. Von B. Strömgren-Kopenhagen. — Kap. 3. Die Ionisation in den Atmosphären der Himmelskörper. Von B. Strömgren-Kopenhagen. — Chapter 4. The Principles of Quantum Theory. By S. Rosseland-Oslo. — Kap. 5. Gesetzmäßigkeiten in den Serienspektren. Von W. Grotrian-Potsdam. — Kap. 6. Theorie der Multiplettspektren. Von O. Laporte-Ann Arbor, Michigan. — Kap. 7. Bandenspektra. Von K. Wurm-Potsdam. — **Band IV:** Kap. 1. Strahlung und Temperatur der Sonne. Von W. E. Bernheimer-Wien. — Chapter 2. Solar Physics. By G. Abetti-Firenze. — Chapter 3. Eclipses of the Sun. By S. A. Mitchell-Charlottesville, Va. — Kap. 4. Die physische Beschaffenheit des Planetensystems. Von K. Graff-Wien. — Kap. 5. Kometen und Meteore. Von A. Kopff-Berlin-Dahlem. — **Band V:** Kap. 1. Klassifizierung und Beschreibung der Sternspektren. Von Fr. Becker-Bonn. — Kap. 2. Zur Statistik der Spektraltypen. Von Fr. Becker-Bonn. — Kap. 3. Die Temperaturen der Fixsterne. Von W. Becker-Potsdam. — Chapter 4. Luminosities, Colours, Diameters, Densities, Masses of the Stars. By K. Lundmark-Lund. — Chapter 5. Stellar Clusters. By H. Shapley-Cambridge, Mass. — Chapter 6. The Nebulae. By H. D. Curtis-Ann Arbor, Michigan. — Kap. 7. Die Milchstraße. Von B. Lindblad-Stockholm. — **Band VI:** Chapter 1. The Radial Velocities of the Stars. By K. G. Malmquist-Stockholm. — Kap. 2. Die veränderlichen Sterne. Von H. Ludendorff-Potsdam. — Chapter 3. Novae. By F. J. M. Stratton-Cambridge. — Kap. 4. Doppelsterne. Von W. Rabe-München. — Erläuterungen zu den Abkürzungen. — Sachverzeichnis zu Band I—VII.

Die übrigen Bände:

Band I: **Grundlagen der Astrophysik.** I. Teil. Mit 299 Abbildungen. XII, 564 Seiten. 1933. RM 96.—; gebunden RM 99.—

Band II: **Grundlagen der Astrophysik.** II. Teil. 1. Hälfte. Mit 134 Abbildungen. XI, 430 Seiten. 1929. RM 59.40; gebunden RM 62.10

2. Hälfte. Mit 85 Abbildungen. VII, 322 Seiten. 1931. RM 48.60; gebunden RM 51.48

Band III: **Grundlagen der Astrophysik.** III. Teil. 1. Hälfte. Mit 44 Abbildungen. X, 473 Seiten. 1930. RM 66.60; gebunden RM 69.30

2. Hälfte. Mit 131 Abbildungen. VIII, 358 Seiten. 1930. RM 52.92; gebunden RM 55.80

Band IV: **Das Sonnensystem.** Mit 221 Abbildungen. VIII, 501 Seiten. 1929. RM 68.40; gebunden RM 70.92

Band V: **Das Sternsystem.** I. Teil. 1. Hälfte. Mit 173 Abbildungen. X, 574 Seiten. 1932. RM 96.—; gebunden RM 99.—

2. Hälfte: Mit 118 Abbildungen und 2 Tafeln. X, 582 Seiten. 1933. RM 96.—; gebunden RM 99.—

Band VI: **Das Sternsystem.** II. Teil. Mit 123 Abbildungen. IX, 474 Seiten. 1928. RM 59.40; gebunden RM 61.83

Jeder Band ist einzeln käuflich, Bandteile werden nicht einzeln abgegeben.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Elektronen-Übermikroskopie

Physik · Technik · Ergebnisse

Von

Manfred von Ardenne

Mit einem Titelbild, einer photographischen Tafel und 404 Abbildungen

XVI, 393 Seiten. 1940. RM 54.—; gebunden RM 57.60

Aus den Besprechungen:

Verfasser hat eine ebenso umfassende wie sachverständige, wesentlich auf eigenen Forschungen ruhende Darstellung der Elektronenmikroskopie gegeben . . .

Der Gesamteindruck des reich und schön illustrierten Buches ist, daß hier ein vielseitig begabter, erfindungsreicher Techniker mit eindringendem Fleiß zahllose Schwierigkeiten gemeistert hat . . .

Aus der zusammenfassenden Übersicht der bisher gewonnenen Ergebnisse seien erwähnt: die Sichtbarmachung sehr großer Molekeln (z. B. Hämozyanin), von kolloiden Metallteilchen, der (kristallinen) Elemente von Stauben und Rauchen, der Partikel von Farbstoffen und Katalysatoren, der Struktur von Polyoxymethylenkristallen, von Kautschuk, photochemischen Reaktionsprodukten. Unter den biologischen Anwendungen sind besonders bemerkenswert und aufschlußreich die Untersuchungen von Viren, Bakterien, Bakteriophagen, Spirochäten, Fibrin . . .

Der Verfasser hat sich mit seinen Forschungen, seinen genialen technischen Gaben, seinem grundlegenden Werke für alle Zeit einen Platz in der Geschichte der Elektronenmikroskopie gesichert. *„Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie"*

Ein Fachmann ersten Ranges auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie hat dieses Werk verfaßt, das in klarer und durch außerordentlich zahlreiche, instruktive Abbildungen erläuterter Darstellung zunächst die allgemeinen Grundlagen des Verfahrens und anschließend die Einrichtungen der verschiedenen Apparaturen (Elektronenmikroskop, Elektronensondenmikroskop, Stereo- und Dunkelfeld-Übermikroskop) behandelt. Die Lektüre des physikalisch-technischen Teiles setzt Kenntnisse voraus, die wohl nicht bei allen vorhanden sein dürften, welche die Elektronenmikroskopie zur Lösung bestimmter Probleme ihrer Spezialfächer heranzuziehen wünschen. Wer indes in dieser Hinsicht nicht gehemmt ist, wird sich schon beim Studium dieser Abschnitte ein Urteil bilden können einerseits über die gewaltigen Fortschritte in der Konstruktion der Apparate, im Ausbau ihrer theoretischen Basis und in der Erweiterung ihres Anwendungsbereiches, andererseits aber auch über die Grenzen, welche den einschlägigen Methoden gezogen sind . . . Nach der Ansicht des Verfassers scheinen sich zwei Wege der weiteren Entwicklung der Elektronen-Übermikroskopie schon heute abzuzeichnen: die Herstellung einfacher und leicht bedienbarer Apparate, welche auch von den nicht spezialistisch geschulten Personen verwendet werden können, und zweitens die Steigerung des Auflösungsvermögens der kostspieligen, große Schulung erfordernden und bisher nur in wenigen Exemplaren vorhandenen Konstruktionen bis zum erreichbaren Optimum. Jedem, der angesichts der schon erzielten Resultate nicht zurückbleiben und die zu erhoffende Entwicklung mitmachen will, und jedem, der sich bei seinen „Problemstellungen" von der elektronenoptischen Technik Aufschlüsse und neue Ausblicke verspricht, wird sich in dieses Buch vertiefen müssen. *„Klinische Wochenschrift"*

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Für den Textteil verantwortlich: Fritz Süffert in Berlin W 9; für den Anzeigenteil: Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 4. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Printed in Germany.